

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 7/20, C07B 63/04, C07C 15/46		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/25872
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juni 1998 (18.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06651		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. November 1997 (28.11.97)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 196 51 307.3 10. Dezember 1996 (10.12.96) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): SUTORIS, Heinz, Friedrich [DE/DE]; Zellerstrasse 9b, D-67227 Frankenthal (DE). UHR, Hermann [DE/DE]; Max-Beckmann-Strasse 22c, D-67227 Frankenthal (DE). MITULLA, Konrad [DE/DE]; Zum Gutshof 26, D-67071 Ludwigshafen (DE). SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20, D-67071 Ludwigshafen (DE). MERGER, Roland [DE/DE]; Blumenstrasse 15, D-76669 Bad Schönbörn (DE). KESSEL, Knut [DE/DE]; Berliner Strasse 18, D-68161 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: SUBSTANCE MIXTURES CONTAINING STABILIZERS AND COMPOUNDS CONTAINING VINYL GROUPS			
(54) Bezeichnung: STOFFMISCHUNGEN, ENTHALTEND VINYLGRUPPENHALTIGE VERBINDUNGEN UND STABILISATOREN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns substance mixtures containing: (A) compounds containing vinyl groups; (B) an active amount of a mixture which inhibits premature polymerization of the compounds containing vinyl groups and contains: (i) at least one N-oxyl compound of a secondary amine which does not carry any hydrogen atoms on the α-carbon atoms; and (ii) at least one iron compound; (C) optionally nitro compounds; and (D) optionally co-stabilizers. The invention further concerns a process for inhibiting the premature polymerization of compounds (A) containing vinyl groups, and the use of mixture (B), optionally mixed with nitro compounds (C) and/or co-stabilizers (D), for inhibiting the premature polymerization of radically polymerizable compounds and for stabilizing organic materials against the harmful effect of radicals.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Stoffmischungen enthaltend (A) vinylgruppenhaltige Verbindungen, (B) eine wirksame Menge einer, die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Verbindungen inhibierende Mischung, enthaltend (i) mindestens eine N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den α-C-Atomen trägt, sowie (ii) mindestens eine Eisenverbindung, (C) gegebenenfalls Nitroverbindungen, sowie (D) gegebenenfalls Costabilisatoren, ein Verfahren zur Inhibition der vorzeitigen Polymerisation von vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) sowie die Verwendung von Mischung (B), gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder Costabilisatoren (D), zur Inhibition der vorzeitigen Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen und zur Stabilisierung organischer Materialien gegen die schädigende Wirkung von Radikalen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Stoffmischungen, enthaltend vinylgruppenhaltige Verbindungen und Stabilisatoren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffmischungen, welche vinylgruppenhaltigen Verbindungen, mindestens eine Nitroxyl- sowie Eisenverbindung, gegebenenfalls noch Nitroverbindungen sowie gegebenenfalls noch weitere Costabilisatoren enthalten, ein Verfahren 10 zur Reinigung oder Destillation von solchen Verbindungen, ohne daß deren vorzeitige Polymerisation stattfindet, sowie die Verwendung von Mischungen, welche Nitroxyl- und Eisenverbindungen sowie gegebenenfalls Nitroverbindungen und/oder Costabilisatoren 15 enthalten, zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vinylgruppenhaltigen Verbindungen und zur Stabilisierung organischer Materialien gegen die schädigende Wirkung von Radikalen.

Es ist bekannt, daß viele ungesättigte Verbindungen bei Temperaturerhöhung zu, in der Regel radikalisch verlaufender, Polymerisation neigen. So müssen beispielsweise vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol oder α -Methylstyrol, mit geeigneten Verbindungen stabilisiert werden, um eine vorzeitige Polymerisation bei der destillativen Reinigung der großtechnisch 25 erhaltenen Rohprodukte zu verhindern. Üblicherweise werden dabei diese Stabilisatoren oder Polymerisationsinhibitoren den zu destillierenden Rohprodukten vor oder während dem Reinigungsschritt zugesetzt. Trotz dieser Maßnahme erhält man nach wie vor beträchtliche Anteile an Polymeren. Im Einzelfall kann, besonders 30 auch bei Betriebsstörungen, während der Reinigung oder Destillation eine komplette Polymerisation der vorliegenden Monomeren oder Monomerengemischs erfolgen. Hier resultieren durch den enormen Reinigungsaufwand und den Produktionsausfall hohe Kosten.

35 In den sowjetischen Patentschriften 1 027 150, 1 558 888 und 1 139 722 wird die Stabilisierung von Styrol durch Verwendung von Nitroxyl- oder Bisnitroxylverbindungen beschrieben.

4-Acylaminopiperidin-N-Oxyl-Derivate werden in der älteren deutschen Patentanmeldung 19 510 184.7 zur Stabilisierung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren eingesetzt.

Die ältere deutsche Patentanmeldung DE 19 609 312.0 beschreibt Zusammensetzungen, welche vinylgruppenhaltige Monomere sowie mindestens eine N-Oxyl-Verbindungen eines sekundären Amins enthal-

ten, wobei letzteres keine Wasserstoffatome an den N-gebundenen C-Atomen besitzt.

Mischungen aus vinylaromatischen Verbindungen mit sterisch gehinderten Nitroxylverbindungen, welche durch Sauerstoffspuren aktiviert werden, sind in der Schrift WO 96/16921 aufgeführt.

Aus der japanischen Schrift Hei 1-165 534 sind I-Piperidyloxy-Derivate als Polymerisationsinhibitoren für Styrol bekannt.
10 US-Patent 3 733 326 beschreibt die Inhibierung der Polymerisation von Vinylmonomeren durch Einsatz von radikalischen Precursorverbindungen.

Mischungen von Nitroxyl- und Nitroverbindungen werden in der 15 US-Patentschrift 5 254 760 und der älteren deutschen Patentanmeldung 19 622 498.5 zur Stabilisierung von vinylaromatischen Verbindungen bzw. vinylgruppenhaltigen Monomeren während der Reinigung oder Destillation beschrieben.

20 Die Wirksamkeit der in diesen Schriften beschriebenen Stabilisatoren sowie die Stabilität der additivierten Monomermischungen sind gut, wobei man durch den in der älteren deutschen Patentanmeldung 19 622 498.5 beschriebenen höheren Anteil an Nitroverbindungen auch eine verbesserte Retardierung/Wirkung erzielt.
25 Daher wird im Falle einer Unterbrechung der Zuführung von Monomeren und Stabilisierungszusatz in die Kolonne durch diese Stabilisatoren eine bessere zeitliche Verzögerungswirkung bis zum Einsetzen massiver Polymerisationsreaktionen erreicht.
30 Da sich aber bei diesen großtechnischen Prozessen noch kleinere Anteile an Polymerisaten zu hohen Mengen an unerwünschten Nebenprodukten addieren, besteht ein permanenter Bedarf nach noch wirkungsvolleren Polymerisationsinhibitoren. Auch eine Reduzierung des Anteils an Nitroverbindungen ist im Hinblick auf eine verbesserte Handhabbarkeit durch das Bedienpersonal sowie eine Verringerung möglicher Umweltbelastungen wünschenswert.
35

Somit bestand die Aufgabe, Mischungen von vinylgruppenhaltigen Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche noch wirksamer gegen vorzeitige Polymerisation während der Reinigung oder Destillation stabilisiert sind.

Es wurde gefunden, daß dies bewirkt werden kann durch Stoffmischungen, welche

45

(A) vinylgruppenhaltige Verbindungen,

(B) eine wirksame Menge einer, die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Verbindungen inhibierende Mischung, enthaltend,

5 (i) mindestens eine N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den α -C-Atome trägt, sowie

(ii) mindestens eine Eisenverbindung,

10 (C) gegebenenfalls Nitroverbindungen, sowie

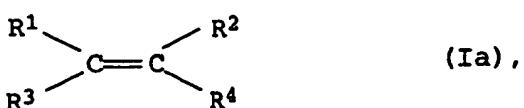
(D) gegebenenfalls Costabilisatoren

15 enthält.

Bevorzugt sind Stoffmischungen, welche 99,9999 bis 95 Gew.-% der Komponente (i) und 1 ppm bis 5 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B), enthalten.

20 Besonders bevorzugt sind Stoffmischungen, welche 99,999 bis 97 Gew.-% der Komponente (i) und 10 ppm bis 3 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B), enthalten.

25 Bevorzugte vinylgruppenhaltige Verbindungen (A) sind solche der Formel (Ia)



worin bedeuten:

35 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenyl, unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste oder Halogen,

40 mit der Bedingung, daß nicht mehr als zwei dieser Reste zugleich unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste sind, oder R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 bilden zusammen eine gesättigte oder ungesättigte C_3 -, C_4 -, C_5 - oder C_6 -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht benachbarte C-Atome durch N, NH , $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $\text{N}(\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl})$ oder Sauerstoff ersetzt sein können.

Die C₁-C₆-Alkylreste umfassen dab i die linearen Alkylketten von Methyl über Ethyl bis zu Hexyl aber auch die entsprechenden verzweigten Reste. Ebenso kommen als C₂-C₆-Alkenylreste Ethenyl, Propenyl usw. bis hinauf zu Hexenyl sowie die im gesättigten 5 Teil verzweigten Gruppen in Frage. Als aromatische oder heteroaromatische sowohl unsubstituierte wie auch substituierte Gruppen sind beispielsweise Phenyl, Pyridyl, Alkylphenyl oder -pyridyl, wie Methylphenyl oder -pyridyl oder Ethylphenyl oder -pyridyl, Alkenylphenyl oder -pyridyl, wie Vinylphenyl oder Vinylpyridyl, 10 Carboxyphenyl oder -pyridyl, Formylphenyl oder -pyridyl, Sulfo-phenyl oder -pyridyl, Hydroxyphenyl oder -pyridyl, Aminophenyl oder -pyridyl, Nitrophenyl oder -pyridyl aber auch Naphthyl oder mit Alkyl-, Alkenyl-, Carboxy-, Formyl-, Sulfo-, Hydroxy-, Amino- oder Nitro-Gruppen substituiertes Naphthyl zu nennen. Üblicher- 15 weise wird als Halogenrest Fluor oder Chlor, gelegentlich auch Brom verwendet.

Werden etwa Verbindungen mit je einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest einerseits sowie einem C₁-C₆-Alkyl andererseits 20 in Betracht gezogen, so ergeben sich, wenn die verbleibenden bei- den Reste aus R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff sind, exemplarisch als zuzusetzende Monomere α -Methylstyrol (2-Phenyl-1-propen), die beiden β -Methylstyrolisomeren (cis- und trans-1-Phenyl-1-propen), α -Ethylstyrol (2-Phenyl-1-butene), die beiden β -Ethylstyrolisomeren 25 (cis- und trans-1-Phenyl-1-butene) bis zum α -Hexylstyrol (2-Phenyl-1-octen) oder die beiden β -Hexylstyrolisomeren (cis- und trans-1-Phenyl-1-octen).

Analog ergeben sich unter Verwendung des Pyridyl anstelle des 30 Phenylrestes die Verbindungen 2-Pyridyl-1-propen, cis- und trans-1-Pyridyl-1-propen, 2-Pyridyl-1-butene, cis- und trans-1-Pyridyl-1-butene bis zu 2-Phenyl-1-octen und den beiden Isomeren cis-1-Pyridyl-1-octen und trans-1-Pyridyl-1-octen. Ein- geschlossen sind hier natürlich auch die Isomeren, die sich durch 35 die Stellung des Pyridin-N-Atoms zur die Vinyl- mit der Pyridyl- gruppe verknüpfenden Bindung unterscheiden. Sind der Phenyl- oder Pyridylrest mit den oben erwähnten Gruppen substituiert, so erge- ben sich Verbindungen, wie α -Methylstyrolsulfonsäure (2-Sulfophe- nyl-1-propen), α -Methylnitrostyrol (2-Nitrophenyl-1-propen), 40 α -Ethyl-styrolsulfonsäure (2-Sulfophenyl-1-butene), α -Ethyl-nitro- styrol (2-Nitrophenyl-1-butene), die pyridylanalogen Verbindungen oder die cis/trans-Isomeren der entsprechenden β -substituierten Verbindungen. Selbstverständlich sind auch hier die Isomeren ein- geschlossen, die sich durch Stellung des Substituenten am Benzol- 45 ring relativ zur Phenyl-Vinyl-Bindung oder im Falle des substi-

tuierten Pyridinrestes, durch die relative Stellung von Pyridin-N-Atom, Substituent und Pyridyl-Vinyl-Bindung zueinander ergeben.

Durch Wahl eines aromatischen oder heteroaromatischen Restes 5 einerseits sowie eine C₃-C₆-Alkenylgruppe andererseits lassen sich, wenn die beiden verbleibenden Reste wiederum Wasserstoff sind, u.a. auch substituierte Butadiene als Verbindungen (A) ableiten. Eingesetzt werden können z.B. die Verbindungen 1- oder 2-Phenylbutadien, 1- oder 2-Pyridylbutadien mit dem entsprechenden 10 cis/trans-Isomeren einerseits sowie im Falle des Pyridylrestes wiederum die Stellungs isomeren bedingt durch die relative Lage von N-Atom zu Pyridyl-Vinyl-Bindung. Auch hier können unterschiedlichste, bereits weiter oben angeführte Substituenten am aromatischen oder heteroaromatischen System auftreten.

15

Weiter können erfindungsgemäß auch aromatische oder heteroaromatisch substituierte Ethylene, wie Styrol, Vinylpyridin, Divinylbenzol, Nitrostyrol, Styrolsulfonsäure, Vinyltoluol sowie - gegebenenfalls - deren Isomere eingesetzt werden.

20

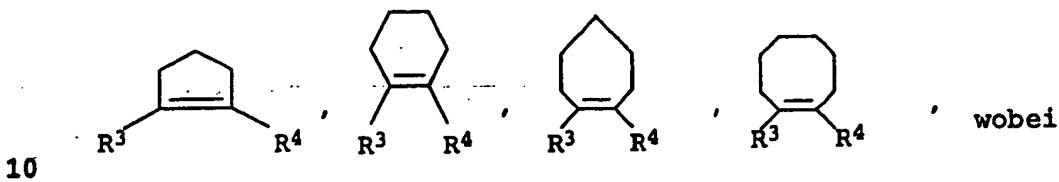
Gemäß Formel (Ia) sind bei diesen monosubstituierten Ethylenen drei der Reste R¹, R², R³, R⁴, Wasserstoff und nur eine aromatische oder heteroaromatische gegebenenfalls substituierte Gruppe, d.h. in entsprechender Reihenfolge Phenyl, Pyridyl, 25 vinylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl und Methylphenyl. Falls gewünscht, können auch disubstituierte Ethylene, in welchen zwei oder vier Reste R¹, R², R³, R⁴ Wasserstoff und die übrigen Reste aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind, eingesetzt werden. Üblicherweise sind dies symmetrisch substituierte 30 Stilbene, wie 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Dinitrostilben, 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (Flavonsäure) oder deren cis- oder trans-Isomere. Natürlich kann man auch diejenigen Isomeren einsetzen, welche 35 sich hinsichtlich der Stellung des Substituenten oder der Substinenten im aromatischen oder heteroaromatischen System relativ zur Vinylgruppe voneinander unterscheiden. Gemäß Formel (Ia) sind in diesen Stilbenen zwei der Reste R¹, R², R³, R⁴ Wasserstoff und die verbleibenden, nicht vicinal angeordneten Reste, welche in diesem Fall auch identisch sind, in entsprechender Abfolge Amino- 40 phenyl, Nitrophenyl, Nitrosulfophenyl und Aminosulfophenyl.

Halogenhaltige Verbindungen, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid sowie Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien) können ebenfalls in den beanspruchten Mischungen eingesetzt

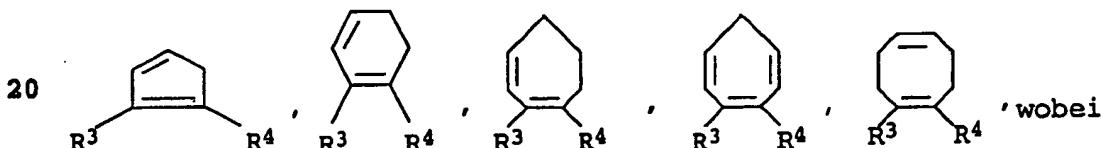
45 werden.

Bilden R^1 und R^2 oder R^3 und R^4 zusammen eine gesättigte oder ungesättigte C_3 -, C_4 -, C_5 - oder C_6 -Alkylenbrücke, so resultieren beispielsweise R^3 , R^4 -substituierte (oder natürlich völlig äquivalent dazu R^1 , R^2 -substituierte) Ringsysteme wie

5



R^3 und R^4 unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten und als besonders bevorzugte Alkylreste Methyl oder Ethyl eingesetzt werden. Weiter können diese Ring-15 systeme in der Alkylenbrücke zusätzlich ungesättigt sein. Dabei resultieren Ringsysteme wie z.B.



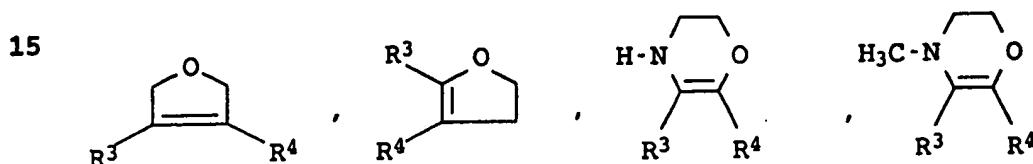
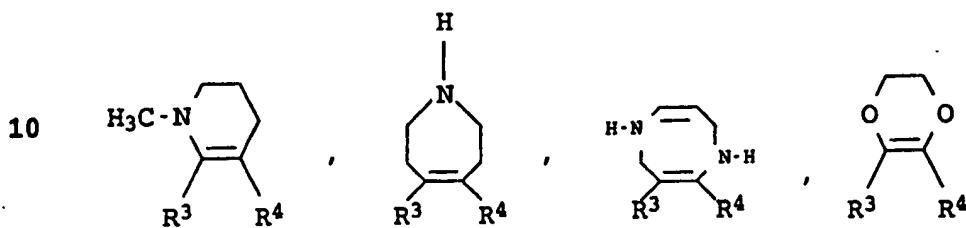
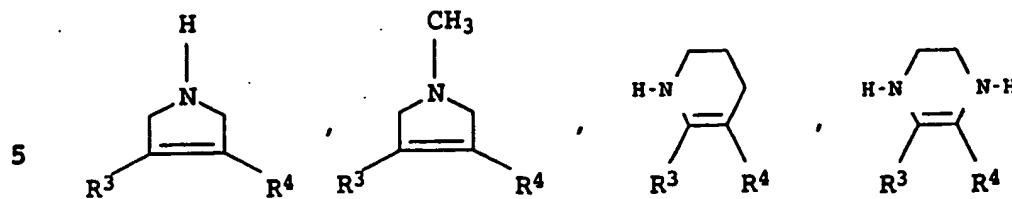
natürlich auch die isomeren Verbindungen eingeschlossen sein sollen, die sich hinsichtlich der Stellung der Doppelbindungen zu-25 einander voneinander unterscheiden.

Weiter können in diesen Ringsystemen bis zu zwei nicht benachbar-30 ten C-Atome durch N, NH , $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $N(C_6-C_{10}\text{-Aryl})$ oder Sauer-stoff ersetzt sein.

Es ergeben sich exemplarisch die folgenden Ringsystemen, wobei natürlich auch hier die dazu isomeren Verbindungen mit einge-35 schlossen sein sollen, die sich durch die relative Stellung des Heteroatoms/der Heteroatome zur Doppelbindung/den Doppelbindungen ergeben:

40

45



20 Bevorzugte Reste in den $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ -Gruppen sind Methyl und Ethyl, in den $N(C_6-C_{10}\text{-Aryl})$ -Gruppen Phenyl, p-Tolyl und Mesityl.

25 Selbstverständlich können nicht nur die vinylgruppenhaltigen Verbindungen in Mischung mit ihren Isomeren eingesetzt werden, sondern auch in Mischungen untereinander, wie sie z.B. bei deren Herstellung im Rohprodukt anfallen.

Weiterhin bevorzugte vinylgruppenhaltige Verbindungen (A) sind
30 solche der Formel (Ib)



wobei

35 Q eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff oder eine Gruppe $-NZ^2-$,

40 Z^1 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-Z^3 \end{array}$ oder $-Z^3$,

45 Z^2 Wasserstoff, $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ oder gemeinsam mit Z^3 eine gesättigte oder ungesättigte C_3 -, C_4 - oder C_5 -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht benachbarte C-Atome durch N, NH, $N(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $N(C_6-C_{10}\text{-Aryl})$ oder Sauerstoff ersetzt sein können,

z³ Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl oder
einen Rest, der zusammen mit z² eine gesättigte oder ungesättigte C₃-, C₄- oder C₅-Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht
benachbarte C-Atome N, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) oder
5 Sauerstoff und bis zu zw i Gruppen CH durch N ersetzt sein
können, und

z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl

10 bedeuten.

Bezeichnet in Formel Ib Q eine chemische Einfachbindung, so ist
die Gruppe z¹ entweder ein Radikal-CO-Z³ oder die Gruppe z³
alleine. Als Reste z³ kommen hier im ersten Fall besonders Hydroxy
15 sowie C₁-C₈-Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy,
t-Butoxy oder n-Butoxy aber auch 2-Ethyl-hexoxy, im letzteren
Fall Cyano in Frage.

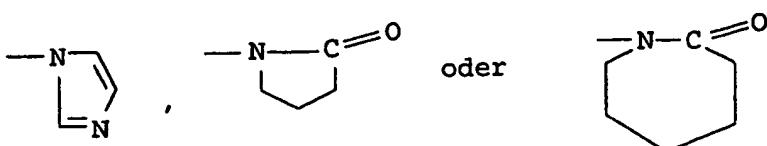
z⁴ bezeichnet Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylgruppen, wobei Wasser-
20 stoff und Methyl bevorzugte Reste darstellen. Es ergeben sich da-
her als bevorzugte Verbindungen (A) der Formel Ib in den
erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Acrylsäure, Methacrylsäure,
die entsprechenden Methyl-, Ethyl-, Propyl- t-Butyl-, n-Butyl-
und 2-Ethylhexylester sowie Acrylsäurenitril und Methacrylsäure-
25 nitril.

Weiter können die Verbindungen (A) der Formel Ib, die in den
erfindungsgemäßen Gemischen enthalten sind, als Variable Q Sauer-
stoff enthalten. Unter diesen Verbindungen sind bevorzugt die
30 Vinylester, worin die Gruppe z¹ dem Radikal -CO-Z³ entspricht, so-
wie die Vinylether, worin die Gruppe z¹ identisch mit der
Gruppe z³ ist und in welchen z³ vorzugsweise eine C₁-C₈-Alkyl-
gruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,
iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl oder 2-Ethylhexyl ist.

35 Ist die Variable Q eine Gruppe -NZ²-, so ist z¹ vorzugsweise eine
Gruppe -CO-Z³.

Als Reste z³ kommen neben den bereits erwähnten auch solche Reste
40 in Betracht, die zusammen mit der Gruppe -NZ²- einen gesättigten
oder ungesättigten 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden. Beispiele
solcher Ringsysteme sind:

45



darunter besonders der N-Pyrrolidinonyl- und der N-Caprolactamylrest.

Die in den Resten $N(C_6\text{-}C_{10}\text{-Aryl})$ der Gruppen Z^2 und Z^3 angeführten $C_6\text{-}C_{10}\text{-Aryle}$ umfassen bevorzugt Phenylgruppen, welche mit einem oder mehreren $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ substituiert sein können. Im Falle des Vorliegens von zwei oder mehr Substituenten soll die Summe ihrer C-Atome nicht mehr als vier betragen. Beispielhafte Substitutionsmuster am Benzolring sind etwa drei Methylgruppen, eine 10 Methyl- und eine Propylgruppe oder auch nur eine t-Butylgruppe. Weitere Beispiele für $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ Reste, die auch in den Resten $N(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})$ der Gruppen Z^2 und Z^3 anwesend sein können, wurden bereits oben genannt. Als $C_{10}\text{-Aryl}$ kommt weiterhin auch ein Naphthylrest in Frage.

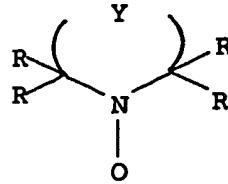
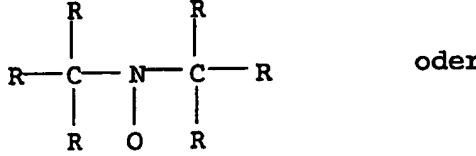
15

Bevorzugte Verbindungen (A) in den erfindungsgemäßen Stoffmischungen sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl- ϵ -caprolactam, Acrylsäure, Vinylacetat, Acrylnitril, Methylacrylat, n-Butylacrylat sowie die oben genannten $C_1\text{-}C_8\text{-Alkylvinyl}$ ether.

Als Komponente (i) der Mischung (B) enthalten die erfindungsgemäßen Stoffmischungen mindestens eine N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den α -C-Atomen trägt. Diese Verbindungen können als freie Verbindungen oder in Form ihrer Salze vorliegen.

Geeignete N-Oxyle von Aminen sind z.B. die folgenden Strukturen

30

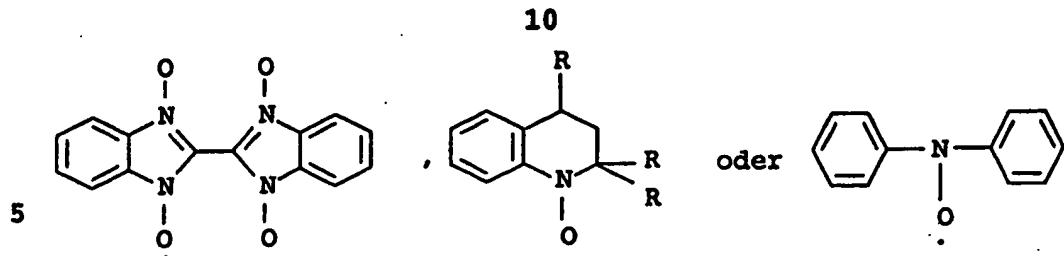


35

wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste, die auch paarweise zu einem Ringsystem verbunden sein können, und Y eine Gruppe, die erforderlich ist, um einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu vervollständigen, bedeuten. Beispielsweise steht R für einen $C_1\text{-}C_{20}$ -, insbesondere $C_1\text{-}C_8\text{-Alkylrest}$, einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkylrest, einen Benzylrest oder einen Phenylrest. Y ist beispielsweise eine Alkylengruppe $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$.

45

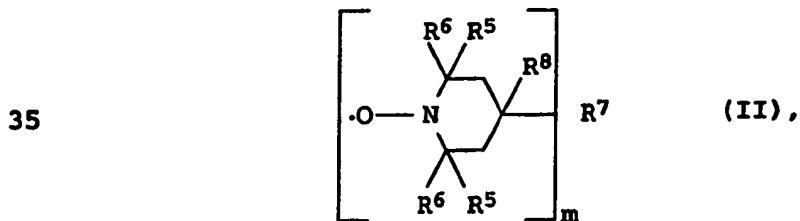
Weiterhin kommen auch N-Oxylverbindungen wie die folgenden Strukturen in Betracht



wobei die aromatischen Ringe jeweils noch 1 bis 3 inerte Substituenten tragen können, wie z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder 10 Cyano.

Vorzugsweise werden sterisch gehinderte Aminederivate von cyclischen Aminen eingesetzt, z.B. von Piperidin- oder Pyrrolidinverbindungen, die im Ring ein weiteres Heteroatom wie Stickstoff, 15 Sauerstoff oder Schwefel enthalten können, wobei dieses Heteroatom nicht in Nachbarstellung zum gehinderten Aminstickstoff steht. Die sterische Hinderung ist durch Substituenten in beiden Nachbarstellungen zum Aminstickstoff gegeben, wobei als Substituenten Kohlenwasserstoffreste in Betracht kommen, die alle 20 4 Wasserstoffatome der α -CH₂-Gruppen ersetzen. Beispielsweise seien als Substituenten Phenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Benzyl und insbesondere C₁-C₆-Alkylreste genannt, wobei die an demselben α -C-Atom gebundenen Alkylreste auch untereinander zu einem 5- oder 6-Ring verbunden sein können. Besonders bevorzugt sind die 25 unter R⁵, R⁶ nachfolgend aufgeführten Reste. Vorzugsweise werden als N-Oxyle sterisch gehinderter Amine Derivate des 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidins eingesetzt.

Bevorzugte N-Oxyl-Verbindungen in den erfindungsgemäßen Stoff-
30 mischungen sind solche der allgemeinen Formel (II)



40 wobei

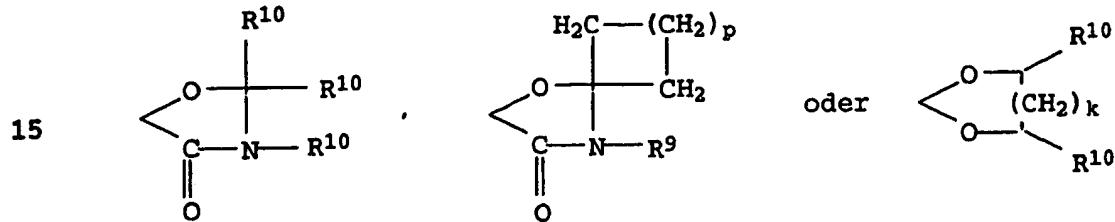
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Kohlenwasserstoffring,

45

WW 701436/4

R⁷ Wasserstoff, Hydroxy, Amino, SO₃H, SO₃M, PO₃H₂, PO₃HM, PO₃M₂, siliciumorganische Reste oder einen m-wertigen über Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen oder siliciumorganischen Rest oder zusammen mit R⁸ Sauerstoff oder eine unter R⁸ definierte Ringstruktur, wobei M für ein Alkalimetall steht,

5 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder zusammen mit R⁷ Sauerstoff oder zusammen mit R⁷ und dem C-Atom, an das sie gebunden sind, folgende Ringstrukturen



20 wobei für die Fälle, in denen R⁷ mit R⁸ einen gemeinsamen Rest bildet, m = 1 ist,

R⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder -(CH₂)₂-COOR¹⁰,
25 R¹⁰ gleiches oder verschiedenes C₁-C₁₈-Alkyl,

k 0 oder 1,
z und p unabhängig voneinander jeweils 1 bis 12 und
30 m 1 bis 100
bedeuten.

35 R⁵ und R⁶ können C₁-C₄-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl sein oder sie können zusammen eine Tetra- oder Pentamethylengruppe bilden. Vorzugsweise sind R⁵ und R⁶ Methylgruppen.

40 Als R⁸ kommen beispielsweise Wasserstoff, die oben genannten C₁-C₄-Alkylgruppen sowie Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, Neo-pentyl, 2,3-Dimethyl-but-2-yl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl,
45 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl und Isododecyl, (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen

Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1. Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285) sowie die sich davon ableitenden Alkoxyreste in Betracht.

5

p ist bevorzugt 6 bis 12, besonders bevorzugt 9.

z ist bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 2.

10 Als R⁹ kommen neben Wasserstoff beispielsweise die oben angegebenen C₁-C₁₂-Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt steht R⁹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder (CH₂)_z-COO(C₁-C₆-Alkyl), besonders bevorzugt für die Reste -CH₂-CH₂-COO(CH₂)₁₁-CH₃ und -CH₂-CH₂-COO(CH₂)₁₃-CH₃.

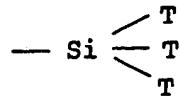
15

R¹⁰ kann beispielsweise eine der oben genannten C₁-C₁₂-Alkylgruppen oder Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl sein. Bevorzugt sind Dodecyl und Hexadecyl.

20

Bevorzugte einwertige Reste R⁷ sind Wasserstoff, die bereits oben erwähnten C₁-C₄-Alkylgruppen sowie siliciumorganische Reste der Formel

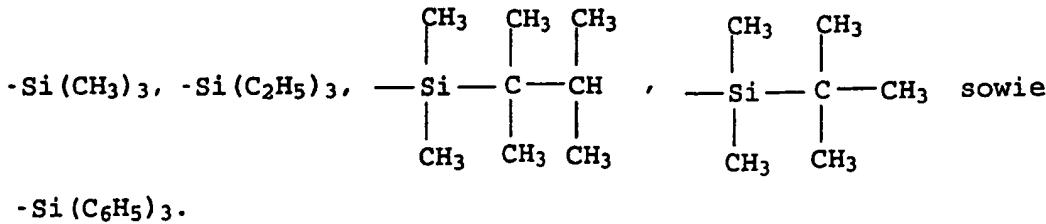
25



wobei die Gruppen T gleich oder verschieden voneinander sein können und C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Beispiele solcher siliciumorganischer Reste sind

35



40

Als Alkalimetalle M in den Gruppen -SO₃M, -PO₃HM und -PO₃M₂ werden bevorzugt Li, Na und K eingesetzt.

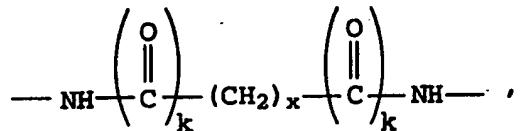
45

Bevorzugte einwertige, über Sauerstoff Gruppen R⁷ sind Hydroxy und C₁-C₄-Alkoxygruppen wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy und t-Butoxy, aber auch die sich aus den obigen siliciumorganischen Resten ableitenden Siloxanreste.

5

Bevorzugte m-wertige Reste R⁷ sind beispielsweise die folgenden Reste

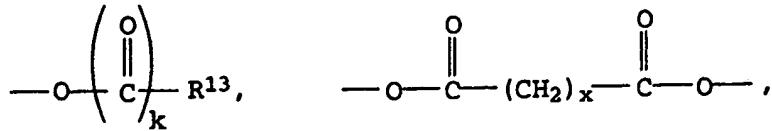
10



15



20



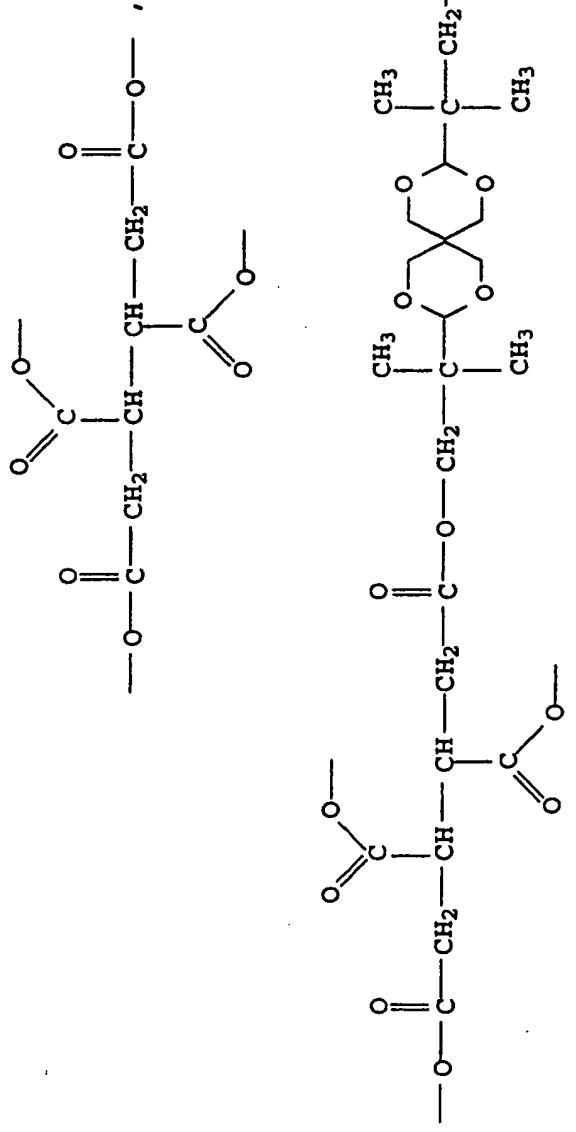
25

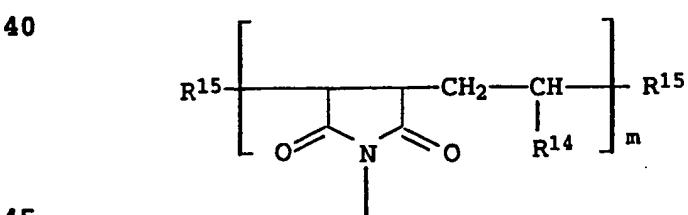
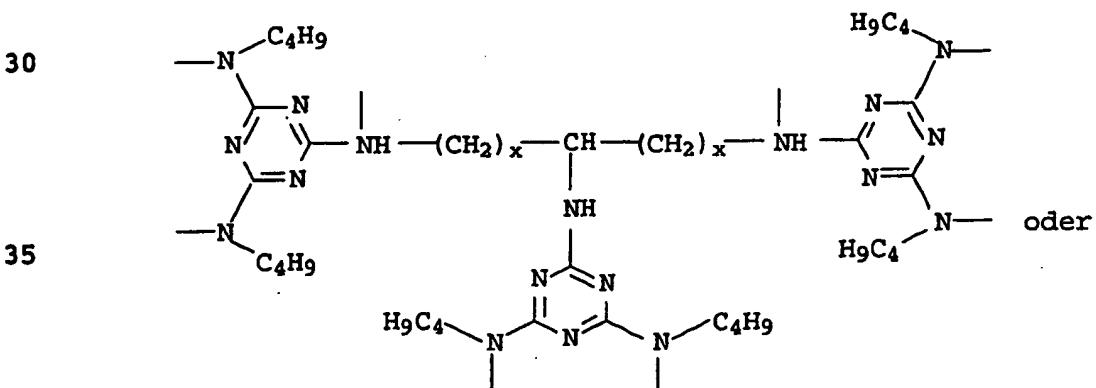
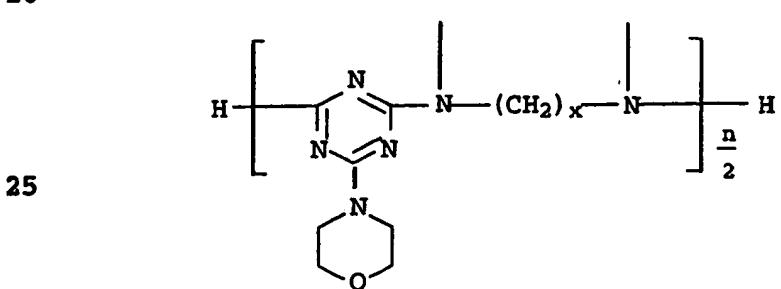
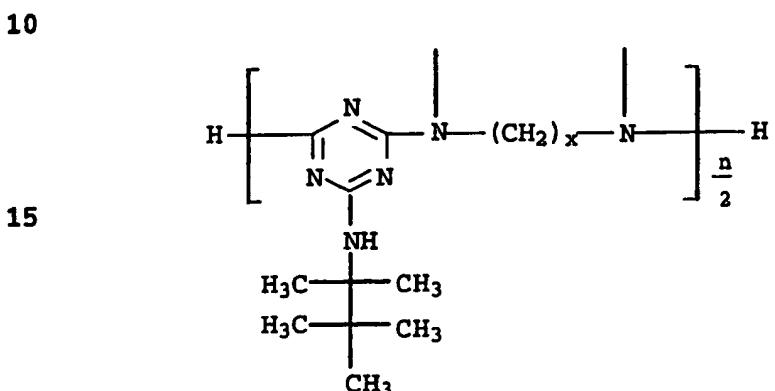
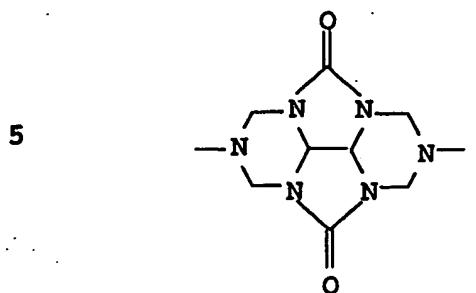
30

35

40

45





wobei

R^{11} C_1 - C_{12} -Alkyl oder $-(CH_2)_z-COOR^{10}$

5 R^{12} Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl,

R^{13} C_1 - C_{18} -Alkyl, Vinyl oder Isopropenyl,

R^{14} C_8 - C_{22} -Alkyl,

10

R^{15} Wasserstoff oder einen organischen Rest, wie er bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsverbindungen üblicherweise entsteht,

15 k 0 oder 1,

x 1 bis 12 und

n eine gerade Zahl m

20

bedeuten.

Ist R^7 einer dieser Reste, so ist R^8 bevorzugt Wasserstoff. Die Variable m kann dabei 1 bis 100 bedeuten. Bevorzugt ist m 1, 2, 3, 4 25 oder eine Zahl von 10 bis 50, wobei besonders bei den oligomeren oder polymeren Resten R^7 in der Regel Gemische eingesetzt werden.

Als R^{11} kommen die gleichen Reste in Betracht, wie sie für R^9 genannt sind. Bevorzugt steht R^{11} für C_1 - C_4 -Alkyl.

30

Als R^{12} kommen neben Wasserstoff die gleichen Reste in Betracht, wie sie für R^{10} genannt worden sind. Bevorzugt steht R^{12} für Wasserstoff.

35 Als R^{13} kommen besonders Vinyl, Isopropenyl, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, t-Butyl oder C_{15} - C_{17} -Alkylreste in Betracht.

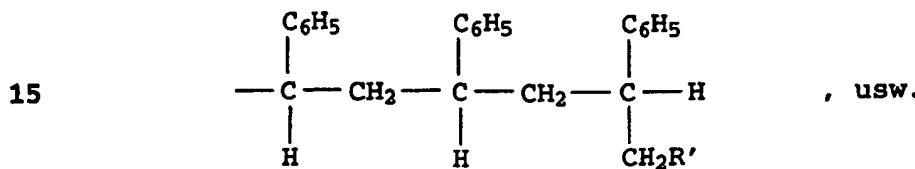
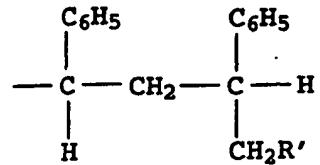
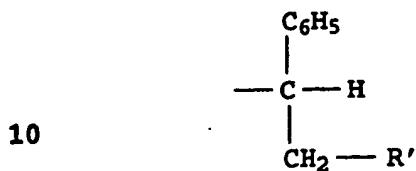
Als R^{14} kommen beispielsweise die oben genannten C_8 - C_{18} -Alkylreste sowie Nonadecyl, Eicosyl, Uneicosyl und Doeicosyl in Betracht.

40 Dabei sind Mischungen verschiedener Reste R^{14} , die sich in der Länge der Kohlenstoffkette unterscheiden, bevorzugt.

Die Reste R^{15} sind Wasserstoff oder organische Reste, wie sie bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsverbindungen entstehen, also z.B. ein Rest, der aus dem Polymerisationsinitiator 45

oder aus einem intermediär aufgetretenen Radikal entsteht oder ein anderer derartiger Rest, wie er dem Fachmann geläufig ist.

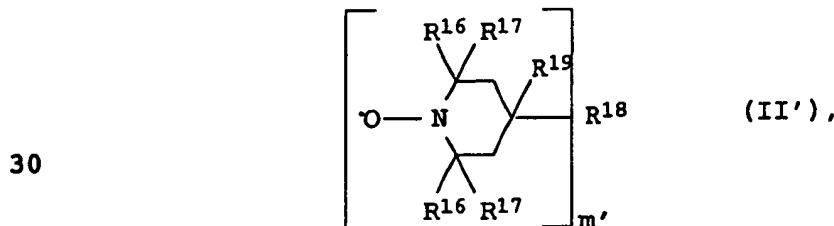
Solche Reste R¹⁵ können, im Falle der Ausgangsverbindung Styrol, 5 beispielsweise sein



wobei R' für ein beliebiges, die Polymerisation des Styrols - 20 oder im allgemeinen Fall der Verbindungen (A) - startendes Primärradikal steht.

Weiter können auch Nitroxylverbindungen der Formel (II') eingesetzt werden

25



wobei bedeuten

35

R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Kohlenwasserstoffring,

40

R¹⁸ ein m'-wertiger über Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff gebundener Rest,

45

R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder zusammen mit R¹⁸ ein über Kohlenstoff oder Stickstoff durch eine chemische Doppelbindung an das diese Gruppen tragende C-Atom gebundener m'-wertiger Rest oder zusammen mit R¹⁸ und dem

diese Gruppen tragenden C-Atom einen gesättigten iso-cyclischen oder heterocyclischen 3- bis 7-gliedrigen Ring,

5 m' 1, 2 oder 3.

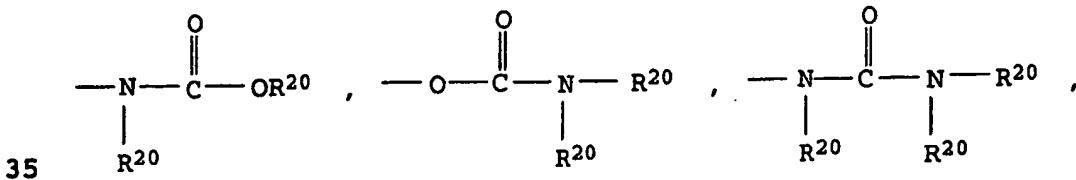
Im Falle, daß R^{18} und R^{19} zusammen einen über Kohlenstoff oder Stickstoff durch eine chemische Doppelbindung angebundenen m' -wertigen Rest darstellen, soll durch die Werte 1, 2 oder 3 der 10 Variablen m' impliziert werden, daß selbstverständlich 1, 2 oder 3 der in Formel (II') gezeigten Piperidinyringe jeweils über eine Doppelbindung an den m' -wertigen Rest angebunden sind.

Die Auswahl für die Reste R^{16} und R^{17} stimmt mit derjenigen der 15 bereits weiter oben angeführten Reste R^5 und R^6 überein und soll auch hier Anwendung finden. Vorzugsweise werden wiederum Methylgruppen als Substituenten R^{16} und R^{17} verwendet.

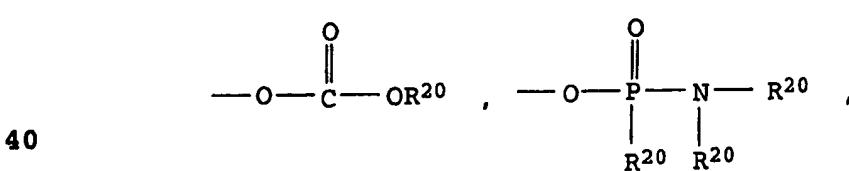
Als m' -wertige Reste R^{18} kommen in Frage C_1 - C_4 -Alkyl, und 20 unsubstituiertes sowie mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylresten substituiertes Phenyl, wobei Beispiele für C_1 - C_4 -Alkylreste bereits weiter oben angeführt wurden. Die Anbindung dieser Reste an den Piperidinring kann über Sauerstoff, eine NH- oder auch eine $N(C_1$ - C_4 -Alkyl)-Gruppe erfolgen. Im Falle der Anbindung über ein 25 C-Atom soll dieses bereits als dem Rest R^{18} zugehörig gerechnet werden.

Mögliche Reste R^{18} sind beispielsweise (die Striche kennzeichnen hier die freien Valenzen):

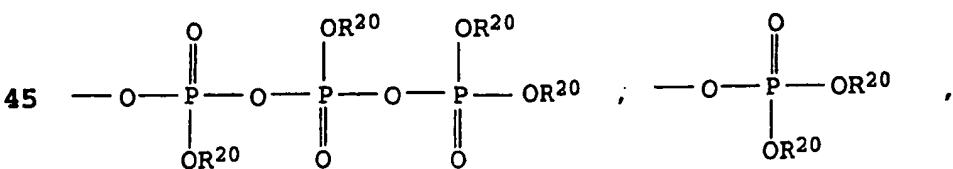
30

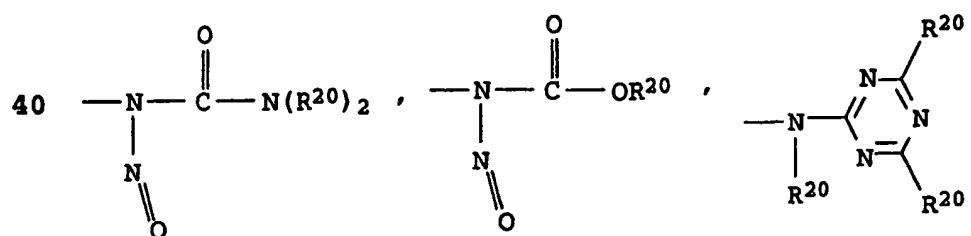
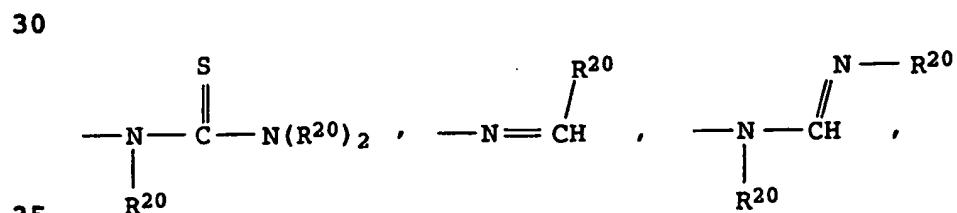
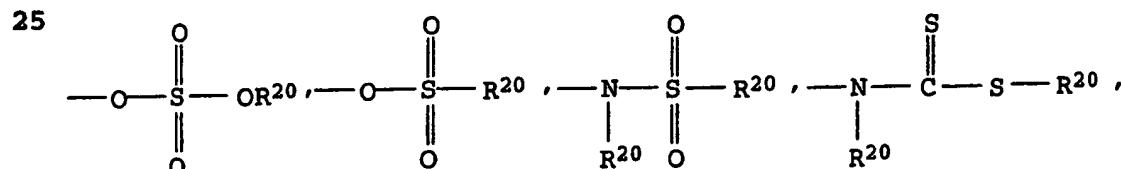
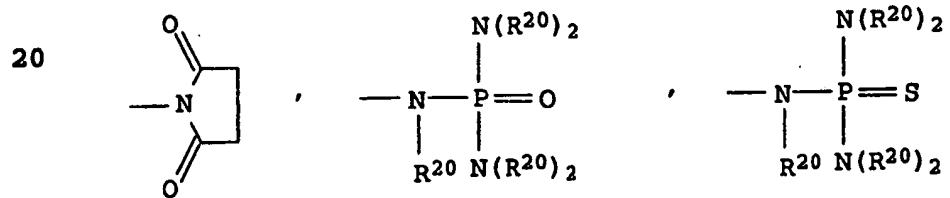
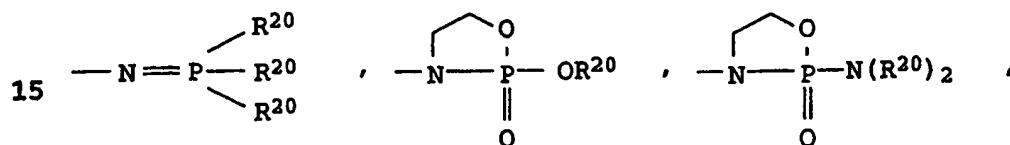
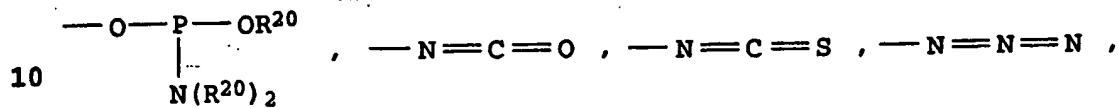
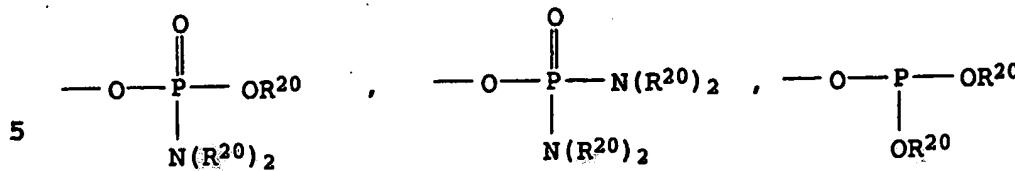


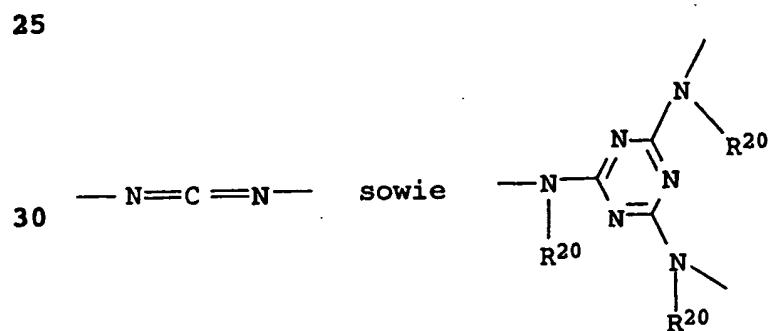
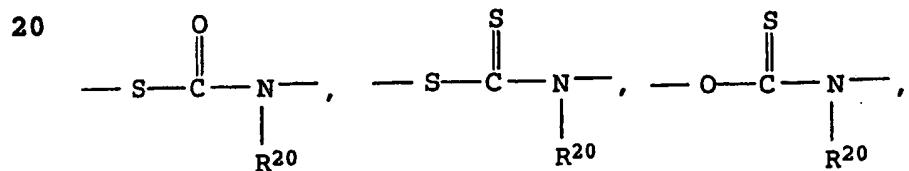
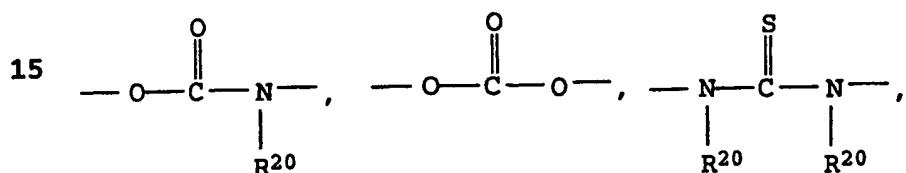
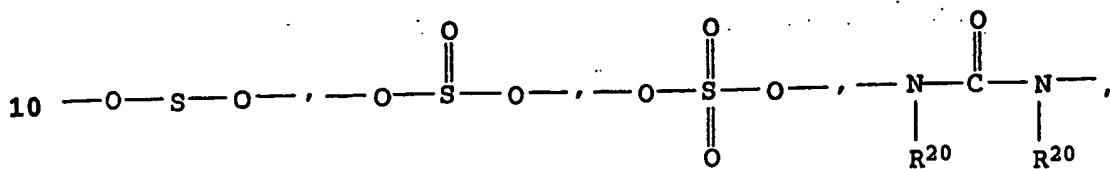
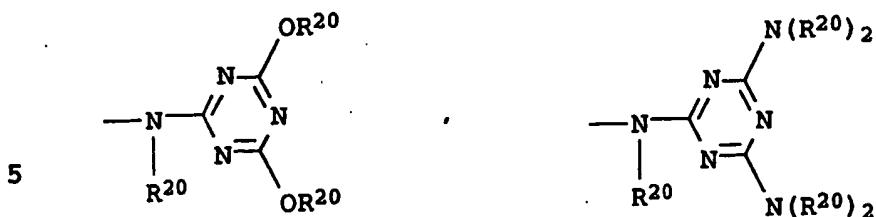
40



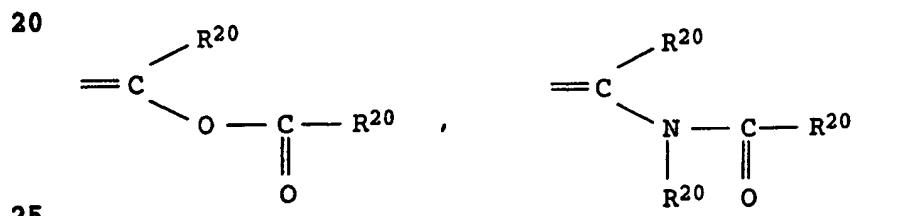
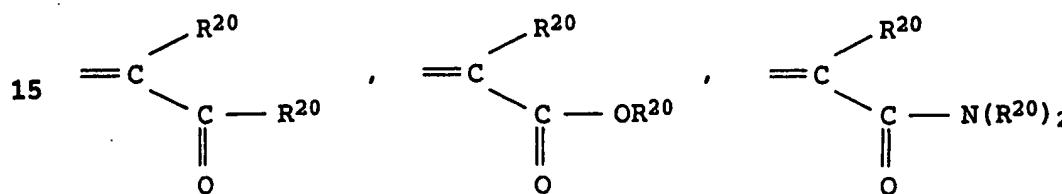
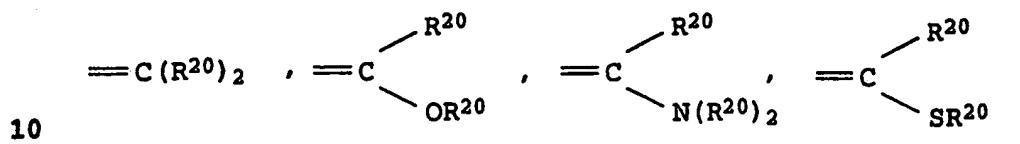
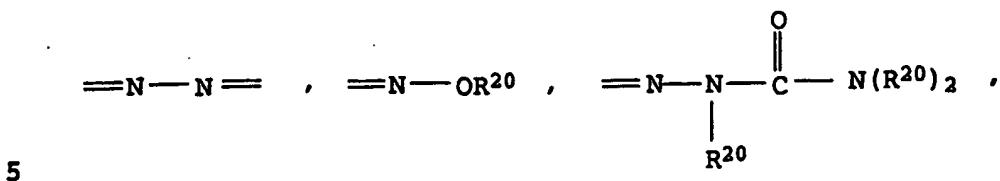
45







35 Die als mögliche Vertreter der Reste R¹⁹ in Frage kommenden C₁-C₁₂-Alkyl und C₁-C₁₂-Alkoxygruppen wurden bereits weiter oben für die Reste R⁸ exemplarisch angesprochen. Die Reste R¹⁸ und R¹⁹ können auch zusammen eine Gruppe bilden, welche dann durch eine chemische Doppelbindung über Kohlenstoff oder Stickstoff an das 40 die Gruppen tragende C-Atom (das C-Atom in Position 4 des Piperidinrings) angebunden ist. Solche m'-wertigen Gruppen können beispielsweise sein (die Striche kennzeichnen die freien Valenzen):



Weiter können die Reste R¹⁸ und R¹⁹ mit dem diese Gruppen tragen-
den C-Atome einen 3- bis 7-gliedrigen isocyclischen oder hetero-
cyclischen Ring bilden.

30

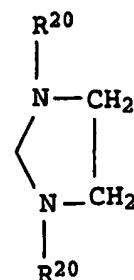
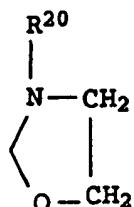
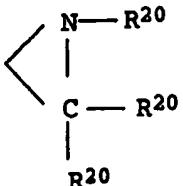
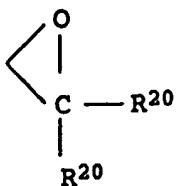
35

40

45

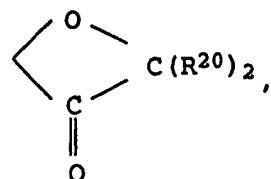
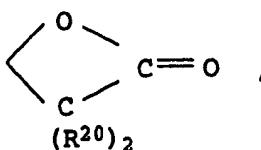
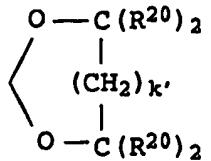
Bispiele für solche Ringe sind etwa:

5

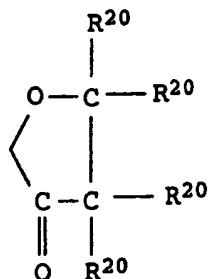


10

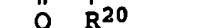
15



20



25



Die Gruppen R²⁰ bedeuten hierbei Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl sowie unsubstituiertes oder mit ein bis vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Phenyl. Beispiele für entsprechende C₁-C₁₂-Alkylgruppen sowie C₁-C₄-Alkylgruppen, welche als Substituenten am Phenylring auftreten können, sind bereits weiter oben genannt. Die Variable k' kann einen Wert von 0, 1 oder 2 annehmen.

35

40

45

Weitere geeignete N-Oxyle sind auch oligomer oder polymere Verbindungen, welche als Polymerhauptkette ein Polysiloxan besitzen und in der Seitenkette mit N-Oxyl-Gruppierungen substituiert sind, welche sich vom 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin ableiten. Als bevorzugte N-Oxylgruppierung wird dabei der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl-Rest verwendet. Beispiele für solche erfindungsgemäß ebenfalls einzusetzende N-Oxyle finden sich in der Schrift WO 69/17002. Weiter sind in dieser Schrift Beispiele für Synthesen der den N-Oxylen zugrundeliegenden Aminoverbindungen aufgeführt.

10

Bevorzugte Nitroxylverbindungen als Komponente (i) der erfindungsgemäßen Stoffmischungen sind auch die folgenden:

1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,
 15 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol,
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on,
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat,
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethylhexanoat,
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat,
 20 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoat,
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-tert-butyl)benzoat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 25 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylmalonat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-isophthalat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-terephthalat,
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexyhydrotereph-
 30 thalat,
 N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipinamid,
 N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-caprolactam,
 N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-dodecylsuccinimid,
 2,4,6-Tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6,-tetramethylpiperi-
 35 din-4-yl]-s-triazin,
 N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-
 formyl-1,6-diaminohexan,
 4,4'-Ethylenbis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on) und
 Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin-4-yl)phosphit.

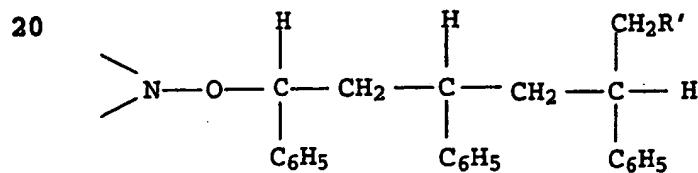
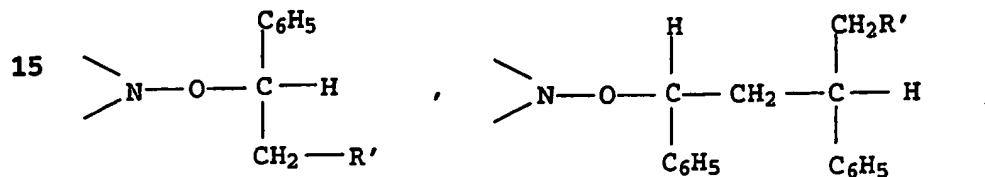
40

Die Nitroxylverbindungen lassen sich aus den entsprechenden Amino- oder Piperidinverbindungen durch Oxidation z.B. mit Wasserstoffperoxid herstellen. Details zu dieser Oxidation sind z.B. in der älteren deutschen Patentanmeldung 195 101 84.7 genannt. Die sekundären Amine, welche an den α -C-Atomen keine Wasserstoffatome tragen, wie Piperidinverbindungen, und ihre Herstellung sind allgemein bekannt. Da die Oxidationsreaktionen

nicht immer vollständig ablaufen, können auch die als Ausgangsverbindungen dienenden Amino- oder Piperidinverbindungen sowie teilweise oxidierte Zwischenstufen wie etwa Hydroxylamine in den erfundungsgemäß n Stoffmischungen enthalten sein.

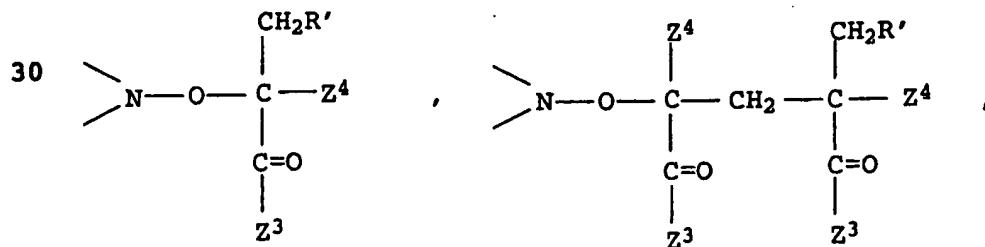
5

Daneben können in den erfundungsgemäßen Stoffmischungen natürlich auch substituierte Hydroxylamine zugegen sein, die sich durch Radikalabfangreaktion mit den eingesetzten vinylgruppenhaltigen Verbindungen oder bereits gebildeten oligomeren Einheiten der 10 eingesetzten Verbindungen gebildet haben. Beispielsweise können dann Verbindungen vorliegen wie

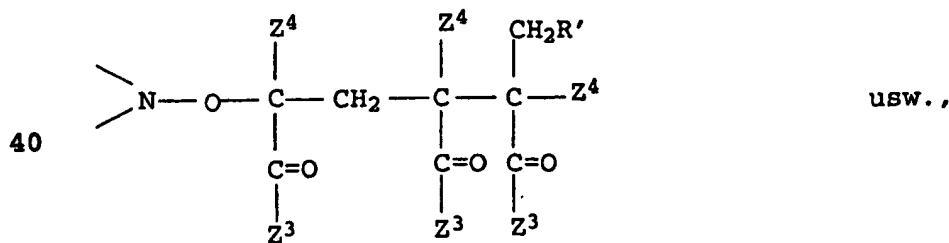


25

usw., wenn als Verbindung (Ia) etwa Styrol eingesetzt wird oder auch

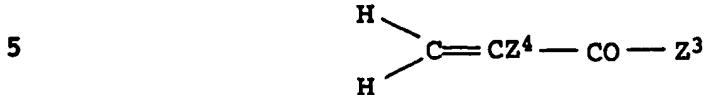


35



45 (die beiden Striche am N-Atom bezeichnen Bindungen zum Rest der erfundungsgemäß einzusetzenden Nitroxylverbindung)

wenn als vinylgruppenhaltige Verbindung etwa ein Acrylsäurederivat der Formel



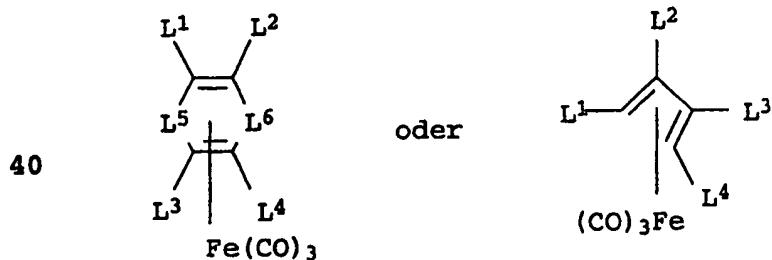
(diese Verbindungen bilden eine Teilmenge der oben bereits aufgeführten Verbindungen der Formel Ib) Verwendung findet. Die Reste R' stehen dabei für beliebige, die Polymerisation der Verbindungen startende Primärradikale.

Als Komponente (ii) enthalten die beanspruchten Stoffmischungen mindestens eine Eisenverbindung aus der Gruppe der

- a) Eisencarbonyle und Carbonylferrate,
- b) metallorganischen Eisencarbonylverbindungen,
- c) unsubstituierten und substituierten Ferrocen-Verbindungen,
- 20 d) Eisenverbindungen mit Liganden, welche als Donoratom alleine oder in Mischung Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten,
- e) Eisenhalogenid- und Eisenpseudohalogenidverbindungen.

25 Unter die Gruppe a) fallen beispielsweise Verbindungen wie Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Dieisennonacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Triisendodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, oder Hexaeisenoctadecacarbonyl, $\text{Fe}_6(\text{CO})_{18}$, welche durchweg in wenig polaren oder unpolaren Medien löslich sind. Weiter sind hier zu nennen die Carbonylferrate wie $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ und $\text{M}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, wobei M für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls steht. Vorzugsweise werden die entsprechenden Na-Verbindungen eingesetzt.

Metallorganische Eisencarbonylverbindungen der Gruppe b) sind beispielsweise Verbindungen der Formel

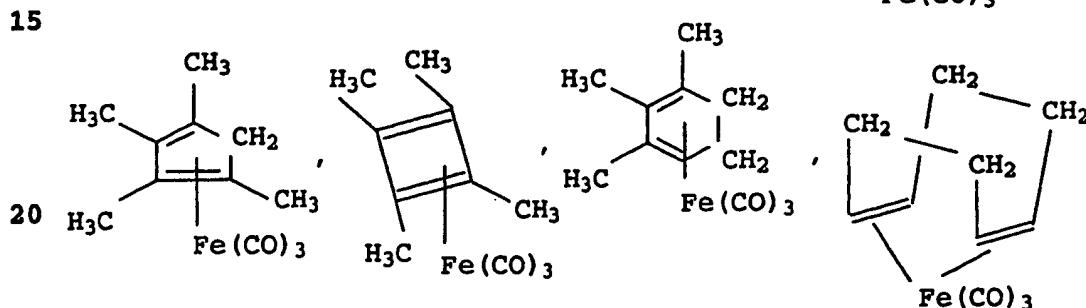
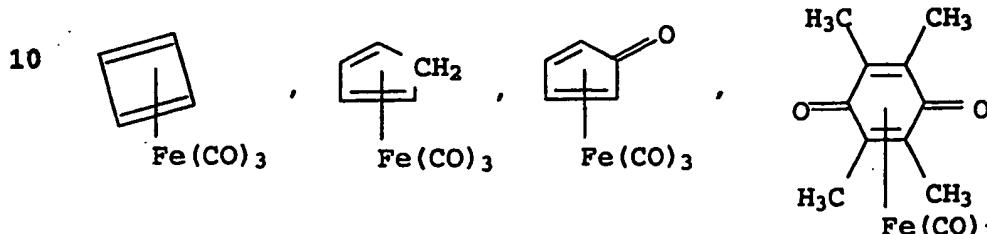


45 wobei die Variablen bedeuten

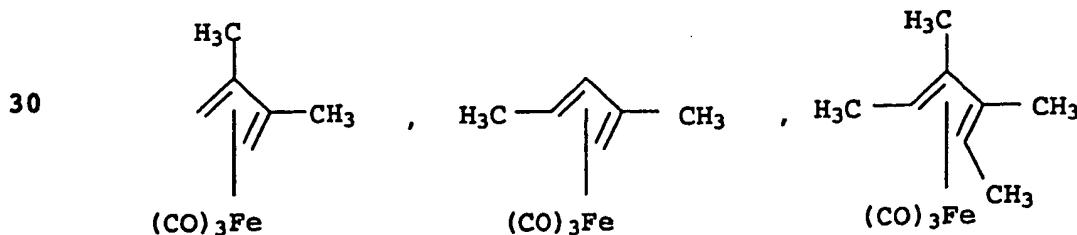
L¹ - L⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyle wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t-Butyl

L⁵, L⁶ -(CH₂)_n- oder -CO-, wobei für die Variablen L⁵ und L⁶ n unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

Exemplarisch seien hier genannt die Fe-Verbindungen



25 sowie



35 Weiter können aus dieser Gruppe erfindungsgemäß auch zweikernige Fe-Verbindungen wie

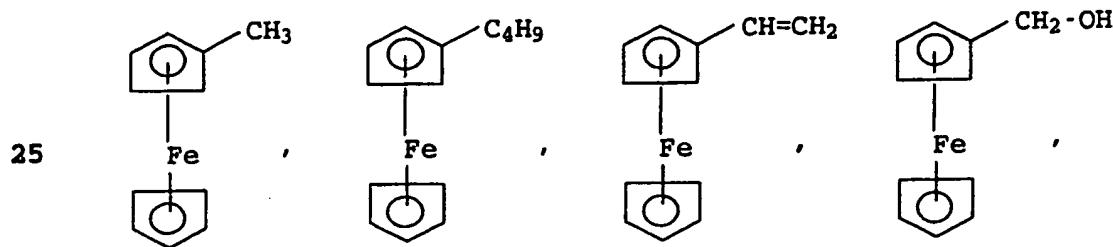
40 [H₅C₅Fe(CO)₂]₂, [(H₃C)₅C₅Fe(CO)₂]₂ sowie die sich daraus ableiten- den Ferrate M[Fe(CO)₂C₅H₅] und M[Fe(CO)₂(H₃C)₅C₅] verwendet werden, wobei auch hier M für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls steht und bevorzugt die entsprechenden Na-Verbindungen Einsatz finden.

45 Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Gruppe c zählen das Ferrocen selbst sowie die an einem oder beiden Cyclopentadienylringen substituierten Derivate. Weiter können auch di-

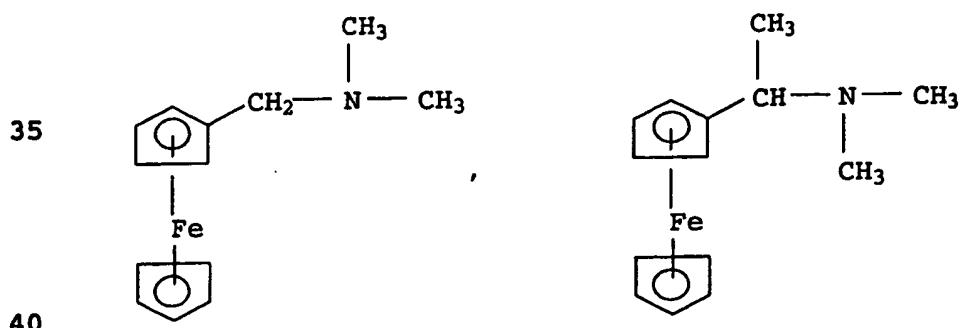
mere Ferrocenderivate eingesetzt werden. Die Verknüpfung der einzelnen Ferroceneinheiten erfolgt dabei über je ein C-Atom des Cyclopentadienylringes durch eine chemische Bindung oder eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Butylen- oder Phenylphosphin-
5 Brücke.

Als Substituenten der Cyclopentadienylringe kommen in Frage C₁-C₄-Alkenylreste, C₇-C₁₀-Aroyl, C₁-C₄-Alkylreste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, i-Butyl, sec.-Butyl 10 oder t-Butyl. Weiter können in diesen Substituenten ein oder zwei CH₂- oder CH₃-Gruppen ersetzt sein durch O, NH, NCH₃ oder OH, NH₂. Die Bindung dieser Heteroatome oder heteroatomhaltigen Fragmente erfolgt dabei zu C-Atomen. Es können weiterhin auch ein oder zwei CH₂-Gruppen durch CO oder ein oder zwei CH₃-Gruppen durch CN er- 15 setzen sein. Daneben können auch, gegebenenfalls neben den bereits erwähnten Gruppen, Diphenylphosphinreste als Substituenten an den Cyclopentadienylringen fungieren.

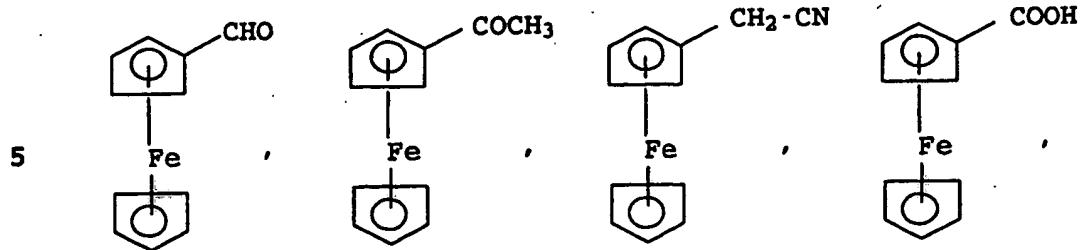
Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Ferrocenderivate sind
20



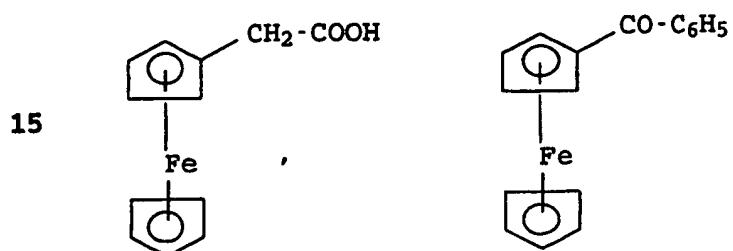
30



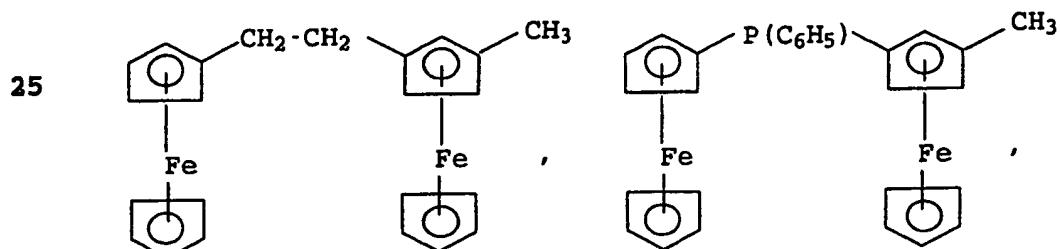
45



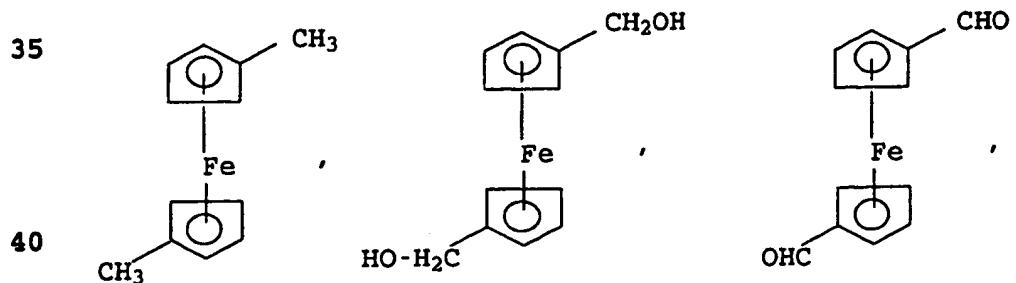
10



20

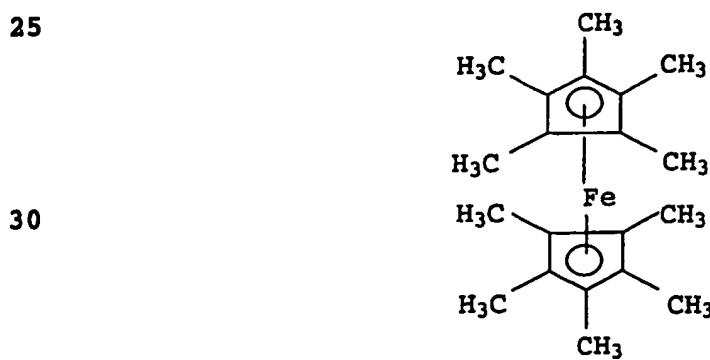
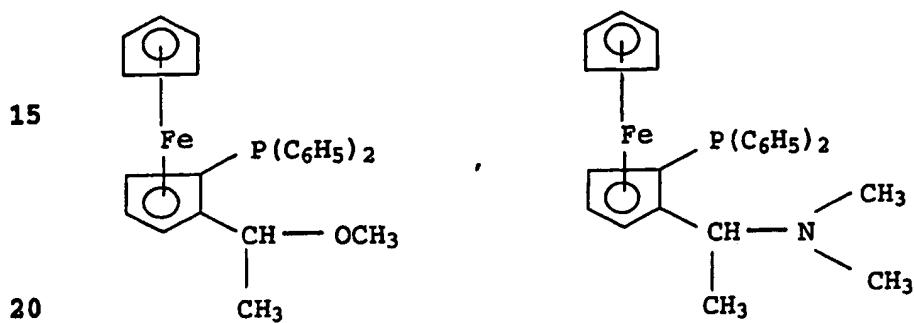
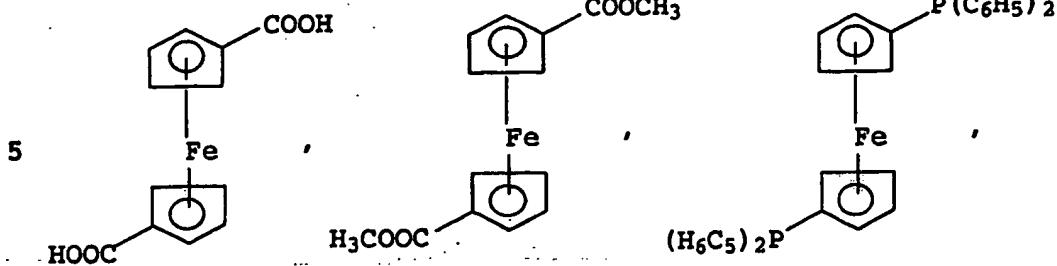


30



40

45



35

Als Verbindungen der Gruppe d) können beispielsweise eingesetzt werden Komplexe oder Salze des Fe(II)/Fe(III) mit O-haltigen Liganden wie Sulfat, Acetat, Oxalat, Citrat, Tartrat, Lactat, Gluconat oder Acetylacetona (acac), d.h. Verbindungen wie

40

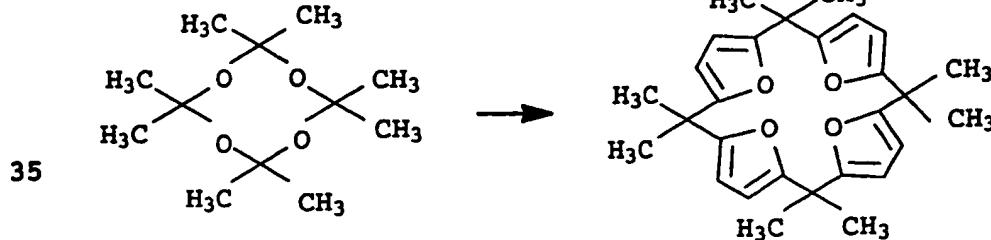
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_3]^{5\ominus}$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]^\oplus$,
 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_4\text{C}_2)_6(\text{OH}_2)_3]^{5\ominus}$, $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2\ominus/\ominus}$, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$,
 $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3\ominus}$,
 FeC_2O_4 , $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2\ominus}$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$,

45 $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$.

Weitere ausschließlich oder überwiegend O-haltige Liganden für Fe(II) oder Fe(III) können aber auch mehrfache cyclische Ether wie Sphäranden, Cryptanden, Cryptasphäranden, Hemisphäranden, Coronanden oder offenkettige Vertreter dieser Ether sowie Podanden sein. Viele Vertreter dieser Verbindungsklassen enthalten neben Sauerstoff- auch noch Stickstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphor- und/oder Arsenatome. Eine Beschreibung solcher Liganden, welche zusammen mit Fe(II) oder Fe(III) zur Bereitstellung der erfindungsgemäß einzusezenden Fe-Verbindungen verwendet werden können, findet man in der Literatur, z.B. C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff, "Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe", Angew. Chem. 84 (1), S. 16-26, 1972; G. Gokel, "Crown Ethers & Cryptands", Publ. by Roy. Soc. Chem., Black Bear Press Cambridge, England, 1991; D.J. Cram, "Präorganisation - von Solventien zu Sphäranden", Angew. Chem. 98, S. 1041-1060, 1986; Phase Transfer Catalysts, Merck-Schuchardt Firmenschrift; G.W. Gokel, S.H. Korzeniowski, "Macrocyclic Polyether Synthesis", Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, S. 55-151, 1982; US-Patentschrift 3 760 005, wobei jedoch arsenhaltige Liganden nicht zur Verwendung kommen sollen. Werden Sauerstoff und/oder die anderen bereits erwähnten und gegebenenfalls vorliegenden Heteroatome durch eine, dieses Heteroatom enthaltende, cyclische Gruppierung ersetzt, so erhält man weitere Verbindungen, welche zur Herstellung erfindungsgemäß einzusetzender Fe-Komplexe herangezogen werden können. Ein Beispiel für solch einen formalen Übergang zeigt Schema 1:

Schema 1:

30



35

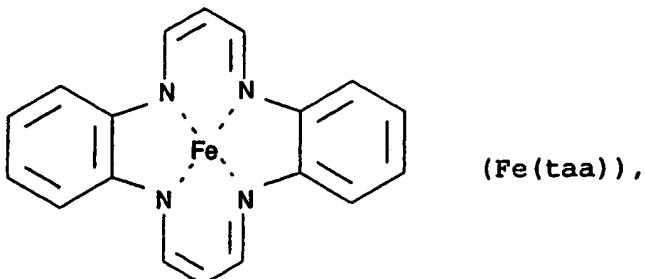
40 Die furangruppenhaltige Verbindung lässt sich im sauren Medium unter Katalyse von Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallsalzen aus Aceton und Furan herstellen (Untersuchungen hierzu sind beispielsweise durchgeführt worden von B.R. Bowsher, A.J. Rest, J. Chem. Soc. Dalton, S. 1157-1161, 1981, und darin zitierte Literatur), wobei man im Falle der Verwendung von Fe-Salzen sofort zu den gewünschten und erfindungsgemäß einsetzbaren Fe-Verbindungen kommt. Sinngemäß lässt sich die Herstellung solcher "He-

terocyclophane" auch auf andere Carbonyl- und Heterocyclus-Komponenten ausweiten und damit ein Zugang zu weiteren einsetzbaren Fe-Komplexen schaffen. Der Fachmann wird dabei erwarten, daß im Falle ungesättigter Heterocyclen eine koordinative Anbindung an 5 das Fe-Atom nicht nur über das Heteroatom sondern auch oder sogar überwiegend über die π -Systeme erfolgt.

Weiter können verwendet werden Komplexe mit N-haltigen Chelat-Liganden wie Ethylendiamin(en), 1,10-Phenanthrolin(phen), 10 1,8-Naphthyridin(napy), 2,2'-Bipyridin (bipy) und Di-benzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulen (taa), d.h. Verbindungen wie

15 $[\text{Fe}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2\oplus/3\oplus}$, $[\text{Fe}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2\oplus/3\oplus}$,
 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2\oplus/3\oplus}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2\oplus/3\oplus}$, $[\text{Fe}(\text{napy})_4]^{2\oplus/3\oplus}$,
 $[\text{Fe}(\text{bipy})_4]^{2\oplus/3\oplus}$ und

20

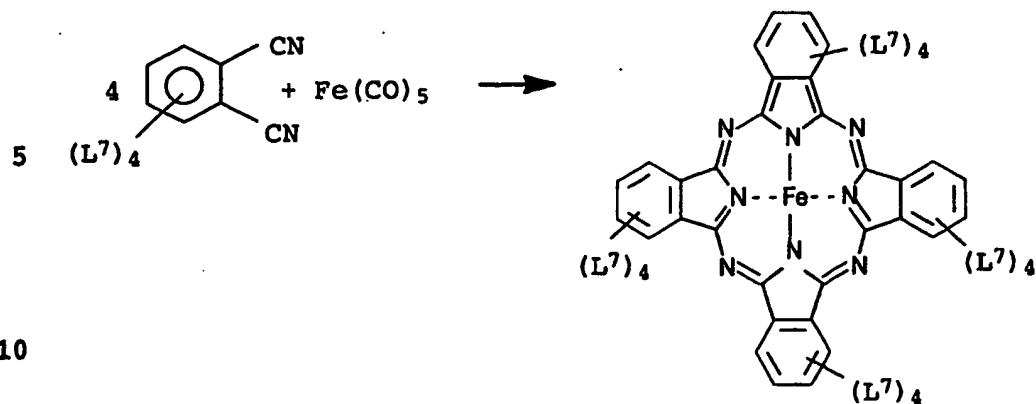


25

aber auch Komplexe des Eisens mit verschiedenen, substituierten Porphyrinliganden, wie sie aus der Literatur bekannt sind (beispielsweise B. Mennier, Chem. Rev., Vol 92 (8), S. 1411-1456, 30 1992). Andere N-haltige Liganden sind das Phthalocyanin und Derivate davon. Die Fe-Komplexe lassen sich leicht ausgehend von Fe-Verbindungen, wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, und unsubstituiertem oder substituiertem o-Phthalsäuredinitril oder benzannelierten Dinitrilen herstellen (zur Herstellung s. z.B. E.G. Makoni et al., anorg. 35 Chem. 6, S. 424, 1967):

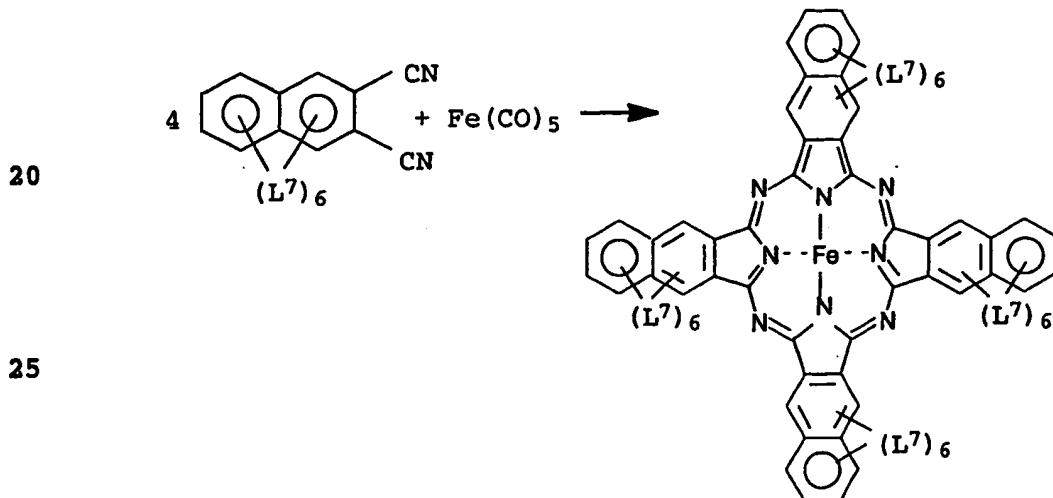
40

45



Analog erhält man die benzanellierte Fe-Komplexe:

15



30

wobei natürlich auch Mischungen verschiedener Dinitrile als Ausgangsmaterial eingesetzt werden können. Die Reste L^7 können unabhängig voneinander bedeuten Wasserstoff, Halogen, SO_3H , SO_2NH_2 , 35 SO_2NH ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl), $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})_2$, CONH_2 , $\text{CONH}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$, $\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})_2$, Cyano, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylthio. Bevorzugte Halogene sind Cl und Br. Entsprechende Beispiele für $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Reste wurden bereits weiter oben gegeben. Weitere N- sowie N,O-haltige Liganden, welche für die Herstellung erfindungsgemäß verwendbarer 40 Fe-Verbindungen eingesetzt werden können, sind der Schrift DE-A 4 416 438 zu entnehmen.

Mit N,O-haltigen Liganden, wie Ethylenediamintetraessigsäure 45 (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA), ergeben sich Verbindungen wie

$[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}/2\Theta$, $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$.

mit 8-Hydroxychinolin(chin) oder 5-Methyl-8-hydroxychinolin (H_3C -chin) Verbindungen wie

5

$[\text{Fe}(\text{chin})_3]/[\text{Fe}(\text{chin})_3]^{2-}$ bzw.
 $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{C-chin})_3]/[\text{Fe}(\text{H}_3\text{C-chin})_3]^{2-}$,

welche sich ebenfalls verwenden lassen.

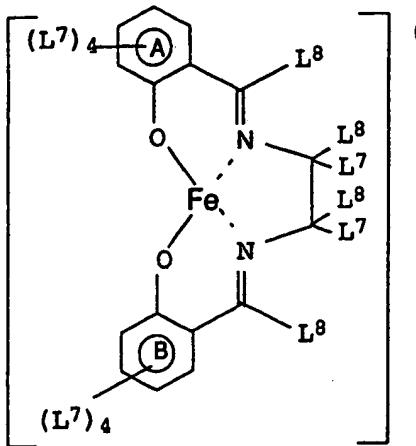
10

Fe-Komplexe mit Azofarbstoffen sind in den Schriften US 5 376 151 sowie DE-A 19 546 600 aufgeführt.

Auch solche eisenhaltigen Farbstoffe lassen sich erfindungsgemäß 15 einsetzen.

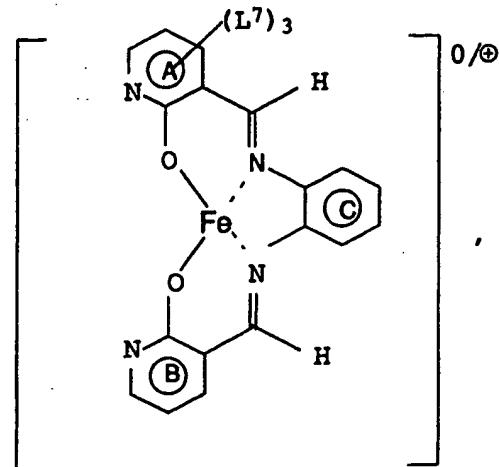
Weitere erfindungsgemäß einzusetzende Fe-Verbindungen mit N,O-haltigen Chelatliganden besitzen die folgenden Formeln

20



0/2-

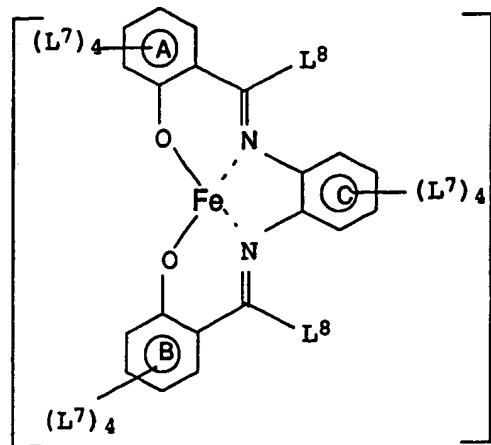
25



0/2-

30

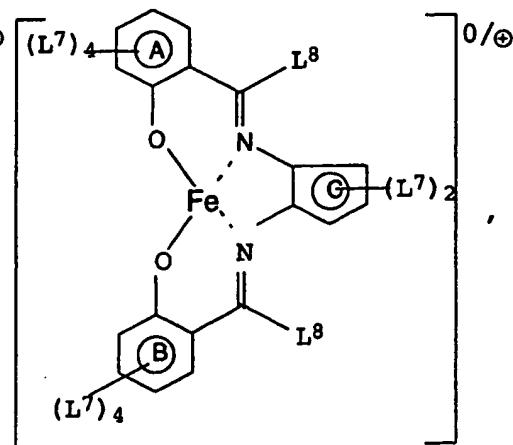
35



0/2-

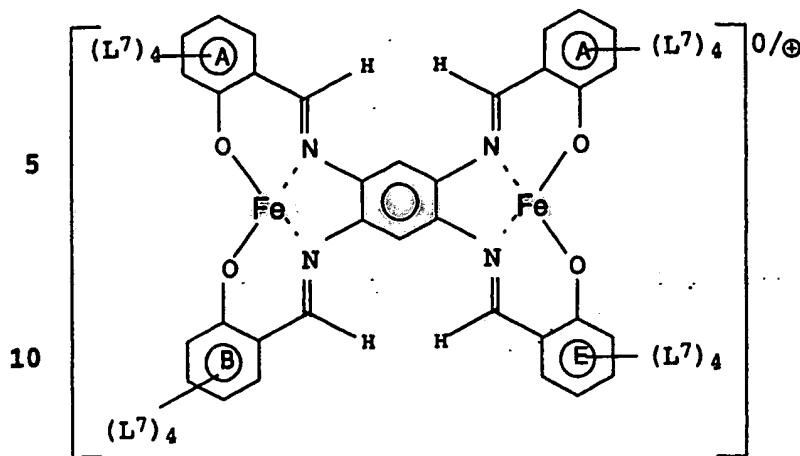
40

45



0/2-

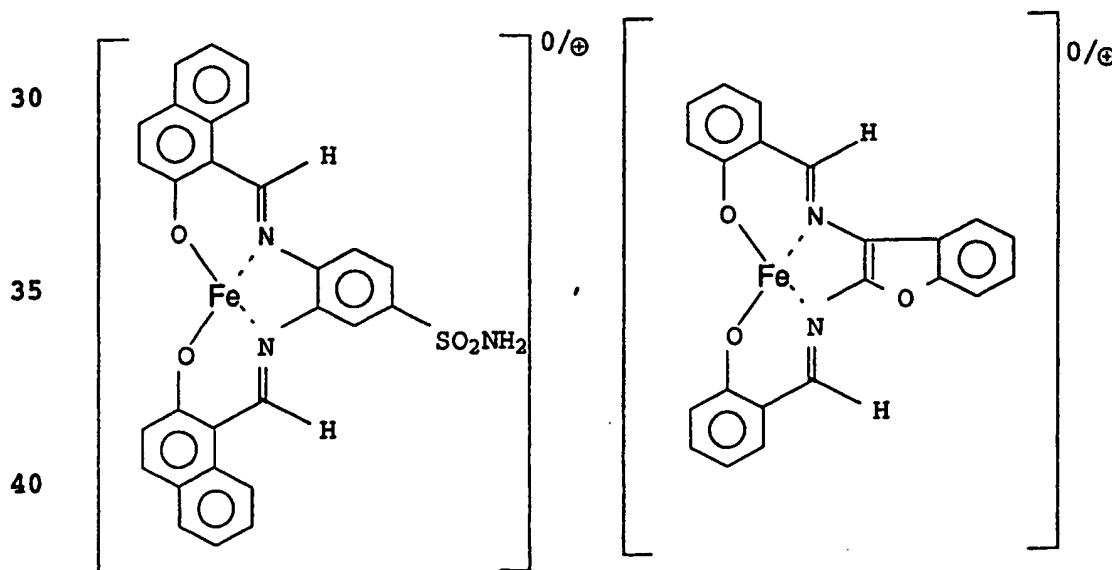
$\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{S}$



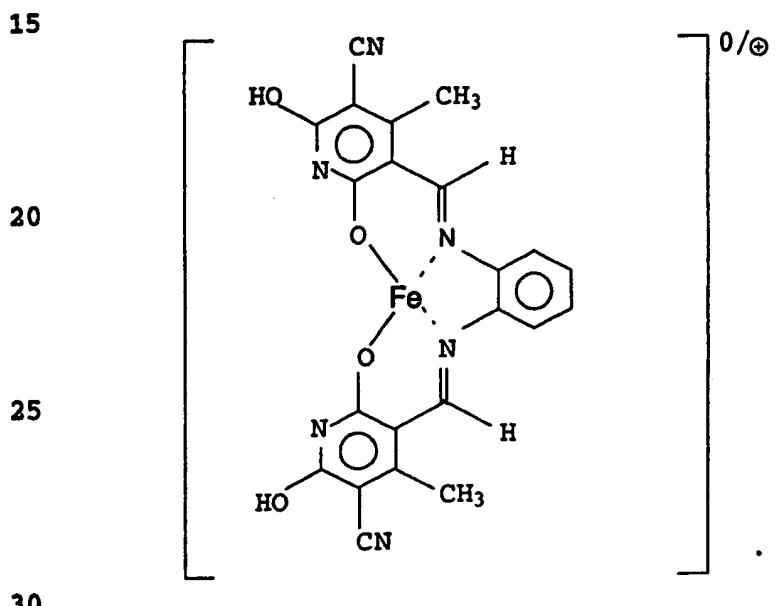
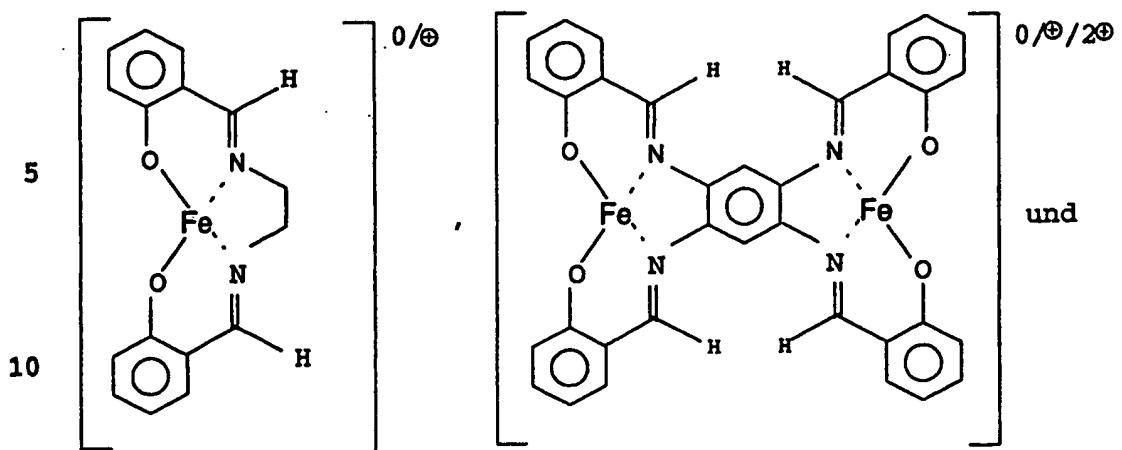
15 wobei die Reste L^7 die bereits weiter oben angegebene Bedeutung haben. Die Reste L^8 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen, wobei Cl und Br bevorzugt sind. Die aromatischen oder heteroaromatischen Ringe A, B, C, D und E können zudem benzanelliert sein, wobei sich die jeweils vorhandenen Reste L^7 der dann benzanellierten Ringe A, B, C auf die verbleibenden sechs Positionen verteilen. "0/⊕" beispielsweise gibt, je nachdem ob Fe(II) oder Fe(III) im Komplex vorhanden ist, die Gesamtladung an (also 0 bei Vorliegen von Fe(II), +1 ("⊕") bei Vorliegen von Fe(III)).

25

Beispiele solcher Fe-Verbindungen sind

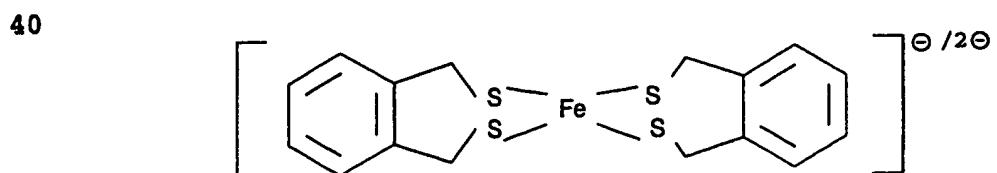


45



Die Herstellung dieser N,O-haltigen Liganden ist gut bekannt und erfolgt in der Regel durch Kondensation von aromatischen oder heteroaromatischen α -Hydroxyaldehyden mit einem aliphatischen oder aromatischen Diamin oder Mehrfachamin. Anschließend erfolgt die Umsetzung der Liganden mit einem Fe-Salz in wäßriger Lösung.

Andere verwendbare Fe-Verbindungen mit S-haltigen Liganden sind etwa



45

oder $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{4\ominus/3\ominus}$, aber auch Komplex des Fe(II)/Fe(III) mit Dithiocarbonaten $\text{R}_2\text{NCS}_2^\ominus$ wie etwa $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]^\ominus$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

Weiter lassen sich auch Verbindungen der Gruppe e) einsetzen.

5 Bevorzugt werden bei den Fe-Halogeniden die Fe(II)- und Fe(III)-Salze von Cl und Br, sowie die Komplexverbindungen $\text{FeX}_4^{\ominus/2\ominus}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) eingesetzt. Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Fe-Pseudohalogenid-Verbindungen zählen beispielsweise $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$ sowie Thiocyanatkomplexe der Reihe

10 $[\text{Fe}(\text{SCN})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]^{\text{x}\oplus}$ ($x = 0, 1, 2$).

Als Gegenionen aller aufgeführten negativ geladenen Komplexionen finden bevorzugt H^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus und Ammoniumionen NH_4^\oplus sowie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^\oplus$, bei den Hexacyanoferraten aber neben K^\oplus auch $\text{Fe}^{2\oplus}$ im

15 Falle des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ und $\text{Fe}^{3\oplus}$ im Falle des $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4\ominus}$ Einsatz.

Bei den aufgeführten positiv geladenen Komplexionen werden bevorzugt als Gegenionen Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus , $\text{SO}_4^{2\ominus}$, $\text{H}_3\text{CCO}_2^\ominus$, $\text{CrO}_4^{2\ominus}$, BF_4^\ominus sowie $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ eingesetzt.

20 Natürlich können synthesebedingt aber auch unter den speziellen Bedingungen, denen die erfindungsgemäß Stoffmischungen unterliegen, Mischungen von Eisenverbindungen vorliegen, in welchen die Fe-Zentren unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen.

25 Es sei weiter angemerkt, daß sich durch Reaktion mit den in den erfindungsgemäß Stoffmischungen vorhandenen Komponenten die eingesetzten Eisenverbindungen von den eigentlich wirksamen unterscheiden können. Als hauptsächliche Reaktionspartner für die

30 eingesetzten Eisenverbindungen kommen dabei die vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) in Frage, welche noch mit aromatischen oder heteroaromatischen Gruppierungen substituiert sein können. Gerade solche Gruppierungen bilden oft relativ stabile π -Komplexe mit Fe-Zentren (vgl. auch die erfindungsgemäß einzusetzenden

35 metallorganischen Fe-Verbindungen).

Zur Aktivierung der Fe-Verbindungen kann eine Vorbehandlung mit peroxogruppenhaltigen Substanzen erfolgen. Als solche kommen z.B. in Frage H_2O_2 , Carosche Säure und Peroxodischwefelsäure sowie

40 deren Mono- oder Disalze mit Natrium oder Kalium, weiterhin auch organische Persäuren, wie Benzoopersäure oder substituierte Benzoopersäure aber auch Peroxoverbindungen, wie tert.-Butylperoxid. Die Aktivierung erfolgt bevorzugt in Gegenwart des zur Herstellung der gewünschten Nitroxylverbindung einzusetzenden Ausgangsmaterials. Falls gewünscht, können zusätzlich noch Nitroverbindungen (C) und/oder Costabilisatoren (D) zugegen sein sowie Lösungs- und/oder Suspendierungsmittel, deren chemische Identität

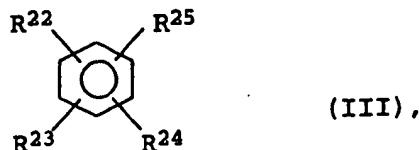
sowie Menge man gegebenenfalls durch einige Vorversuche ermitteln muß oder die dem Fachmann bekannt sind.

Eine weitere Aktivierung der Fe-Verbindungen, besonders wenn 5 diese nur in geringem Maße in den erfundungsgemäßen Stoffmischungen löslich sind, besteht in deren Feinmahlung. Diese Mahnung, welche mit den üblichen Aggregaten erfolgt, kann im trockenen oder feuchten Zustand, gegebenenfalls an der erfundungsgemäßen Stoffmischung erfolgen. Gewünschtenfalls lassen sich aber 10 auch gängige Dispergiermittel einsetzen oder beimischen. Neben den oben genannten peroxygruppenhaltigen Substanzen kann auch Sauerstoff, z.B. Luftsauerstoff, als alleiniger oder auch zusätzlicher Aktivator dienen. Dies wird bewerkstelligt durch Mahlung an Luft oder unter einer definiert eingestellten Mischung aus 15 Sauerstoff (Luft) und einem Inertgas, wie etwa Stickstoff.

Für Eisenverbindungen, welche in den Stoffmischungen schwer löslich sind, kann eine weitere Aktivierung darin bestehen, sie in geeigneten Lösungsmitteln unter An- oder Abwesenheit der genannten Aktivatoren wie peroxygruppenhaltigen Substanzen oder Sauerstoff auf- oder auch nur anzulösen und durch geeignete Maßnahmen wieder auszufällen. Solche Maßnahmen können beispielsweise sein - eventuell auch abhängig vom verwendeten Lösungsmittel - Verdünnung mit einer Flüssigkeit, in welcher die Fe-Verbindung unlöslich ist, Neutralisation mit einer Säure oder Lauge, Abkühlen der Lösung, Gefrieretrocknung oder Sprühtrocknung. 20 25

Im Falle des Fe-Phthalocyanins oder des Fe-Tetraazaannulens lassen sich beispielsweise durch Behandlung mit Oleum Sulfonsäure-30 derivate herstellen, welche zum Teil gelöst oder fein dispergiert vorliegen und durch Verdünnung mit Wasser ausgefällt werden. Die so erhaltenen, feinteiligen Suspensionen können dann, gegebenenfalls nach (partieller) Neutralisation, mit oben genannten Substanzen weiter aktiviert werden, wobei auch hier wieder die für 35 die Herstellung der Nitroxylverbindungen einzusetzenden Ausgangsverbindungen zugegen sein können.

Als zusätzliche Komponente (C) können die beanspruchten Stoffmischungen mindestens eine aromatische Nitroverbindung der Form 40 mel (III) enthalten



worin

R^{22}, R^{23}, R^{24} und R^{25} unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder einen Rest der Formel CN, SCN, NCO, OH, NO₂, COOH, CHO, SO₂H oder SO₃H

5 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{22} , R^{23} , R^{24} und R^{25} eine Nitrogruppe ist, und der aromatische Ring zusätzlich noch

10 benzoanelliert sein kann.

In Frage kommende Verbindungen sind beispielsweise 1,3-Dinitrobenzol, 1,4-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4,6-Trinitrophenol, 2,4-Dinitro-1-naphthol,

15 2,4-Dinitro-6-methylphenol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol, 4-Cyano-2-nitrophenol oder 3-Iod-4-cyano-5-nitrophenol. Bevorzugt werden aromatische Nitroverbindungen, wie 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol bzw. 2,4-Dinitro-6-methylphenol verwendet, in welchen je einer der Reste R^{16} , R^{17} , R^{18} und R^{19} eine Nitro-, eine Hydroxy- und eine C₁-C₆-Alkylgruppe ist.

Weiter kann die Stoffmischung, gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindung als Komponente (C), zusätzlich noch ein oder mehrere Costabilisatoren (D) aus der Gruppe der aromatischen Nitrosoverbindungen, Phenothiazine, Chinone, Hydrochinone und deren Ether, Phenole und deren Ether, Hydroxylamine und Phenylen-diamine, enthalten.

30 Als aromatische Nitrosoverbindungen kommen z.B. p-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-kresol oder p-Nitroso-N,N'-diethylanilin in Betracht.

Weitere Costabilisatoren können auch substituierte Phenole oder Hydrochinone, beispielsweise die folgenden:

35 4-tert-Butylbrenzcatechin, Methoxyhydrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl- β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl-phenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl]-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] sein.

45 Zur Stabilisierung der erfundungsgemäßen Stoffmischungen enthalten diese eine wirksame Menge der Mischung (B) gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls

Costabilisatoren (D), was im allgemeinen 0,0002 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, der Summe aus (B) und gegebenenfalls (C) und/oder (D), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Stoffmischung bedeutet.

5

Unter inerten Bedingungen, wie z.B. unter Stickstoffatmosphäre, ist es vorteilhaft, Mischungen der erfahrungsgemäßen Mischung (B) mit mindestens einer Nitroverbindung - exemplarisch wurden bereits geeignete Substanzen genannt - als Komponente (C) einzusetzen. Das geeignete Verhältnis von Mischung (B) zu Komponente (C) ist dabei von den individuellen Randbedingungen wie etwa der chemischen Natur der zu stabilisierenden Verbindungen (A), der beispielsweise während einer Destillation einzuhaltenden Temperaturbereiche (u.a. wichtig im Hinblick auf die Flüchtigkeit und damit Verteilung der Komponenten (B) und (C) zwischen dampfförmiger und flüssiger Phase) oder auch des (Rest-)Sauerstoffgehalts im verwendeten Aggregat abhängig. Dem Fachmann ist es jedoch möglich, unter Berücksichtigung der jeweiligen Umstände mittels Vorversuchen ein optimiertes Verhältnis dieser Komponenten zu ermitteln.

Üblicherweise ist eine Variation des Gehalts an Komponenten (B) und (C) im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 96,0 Gew.-% bzw. 96,0 Gew.-% bis 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an (B) und (C) anzunehmen.

Da Nitroxylverbindungen meist relativ teuer sind, wird man anstreben, deren Anteil in der Regel klein zu halten. Bevorzugt setzt man daher Komponente (B) in einem Anteil von 0,05 Gew.-% bis 30 4,5 Gew.-%, Komponente (C) in einem Anteil von 95,5 Gew.-% bis 99,95 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von (B) und (C) ein. Bevorzugt ist ein Gehalt an (B) bzw. (C) von 0,1 Gew.-% bis 4,0 Gew.-% bzw. 99,9 Gew.-% bis 96,0 Gew.-%.

35 Die Costabilisatoren (D) werden gegebenenfalls in einem Anteil an der Gesamtmasse aus den Komponenten (B), gegebenenfalls (C) sowie (D) von 0,01 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Sind die zu stabilisierenden Verbindungen (A) einer Atmosphäre 40 ausgesetzt, welche noch Anteile an (Rest-)Sauerstoff besitzt, so lässt sich der Anteil an Nitroverbindungen reduzieren oder man kann auf deren Einsatz gänzlich verzichten. Gerade im Hinblick auf die Sicherheit bei der Handhabung solcher Inhibitoren wie auch unter dem Aspekt der Reduzierung möglicher schädlicher Auswirkungen auf die Umwelt ist dies wünschenswert. So zeigen Nitroxylverbindungen alleine, aber in noch stärkerem Maße erfahrungsgemäße, eisenhaltige Mischungen (B) ohne Zugabe von Nitro-

verbindungen bei Sauerstoffgehalten von einigen 10 bis einigen 10 000 ppm, wie sie u.a. in üblichen großtechnischen Destillationskolonnen vorgefunden werden, sehr gute Stabilisierungswirkung auf Verbindung (A) gegen unerwünschte vorzeitige Polymerisation.

Selbstverständlich können die erfundungsgemäßen Mischungen (B) auch Mischungen von verschiedenen Nitroxyl- und Eisenverbindungen enthalten.

10

Mischung (B) - gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D) - lässt sich den vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) vor oder während der Reinigung oder Destillation in Substanz, als Suspension oder als 15 Lösung unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches in einer wirksamen Menge zugeben, um eine vorzeitige Polymerisation zu unterbinden. Im speziellen Fall kann es auch erforderlich sein, die Komponenten (i) und (ii) der Mischung (B), sowie gegebenenfalls Nitroverbindungen (C) und/oder 20 einen oder mehrere der genannten Costabilisatoren (D), getrennt und dann bevorzugt an räumlich unterschiedlichen Stellen zuzusetzen.

Weiter kann es erforderlich sein, Teilmischungen wie gegebenenfalls etwa eine Mischung aus Komponente (i) mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls mit weiteren Costabilisatoren (D) vermischt einerseits sowie Komponente (ii) andererseits getrennt und dann vorzugsweise an räumlich unterschiedlichen Stellen beizugeben. Diese Vorgehensweise wird man bevorzugt wählen, wenn es 30 sich bei Komponente (ii) um Eisenverbindungen handelt, welche in den zu stabilisierenden Monomermischungen gut, in den während der Herstellung der Nitroxylverbindungen verwendeten Medien jedoch schlecht oder gar nicht löslich sind.

35 Suspension oder Lösungen der Inhibitormischungen, welche neben Mischung (B) gewünschtenfalls Nitroverbindungen (C) und/oder Costabilisatoren (D) enthalten können, werden vorzugsweise mit Wasser hergestellt. Weiterhin bevorzugt werden eingesetzt Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, i-, t-Butanol gegebenenfalls in Mischung mit Wasser. Diese Alkohole oder deren 40 Mischungen mit Wasser werden vorzugsweise im Falle der entsprechenden Ester der Acrylsäure sowie Alkylacrylsäure verwendet.

Weiter können als Suspendier- oder Lösungsmittel auch, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen und Wasser, Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Diole wie Glykol oder Propylenglykol sowie deren Alkylmono-

oder -diether, oligomere oder polymere Ethylenlykole (Polyethylenlyckole) und Propylenglykole (Polypropylenglykole) sowie deren Alkylether, Diamine wie Ethylendiamin oder Propylendiamin sowie deren Alkylmono- oder diiminoether, oligomere oder polymere 5 Ethylendiamine (Polyethylenimine) sowie deren Alkyliminoether eingesetzt werden. Natürlich können als Lösungs- oder Suspendiermittel auch die eingesetzten Verbindungen (A) oder deren Mischungen verwendet werden.

10 Weiter lassen sich auch Rohprodukt-Mischungen für diesen Zweck einsetzen. Soll beispielsweise sogenanntes "Ofenöl", ein bei der Dehydrierung von Ethylbenzol anfallendes Gemisch, welches überwiegend aus Styrol, Ethylbenzol, Toluol sowie noch weiteren substituierten Aromaten besteht, destillativ gereinigt werden, so 15 kann dieses Gemisch als Lösungs- und/oder Suspendierungsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen (B), gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls 20 Costabilisatoren (D), können - in Substanz oder als Suspension oder Lösung - generell zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vorzugsweise radikalisch polymerisierbaren Verbindungen verwendet werden und zeigen ihre stabilisierende Wirkung in einem breiten Temperaturbereich. Sie sind bei jeder 25 üblichen Lagertemperatur von -50 bis +50°C wirksam und ebenso bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielsweise bei der Destillation oder Reinigung vinylgruppenhaltigen Verbindungen angewendet werden. Auch der Druckbereich des Stabilisierungsverfahrens ist unkritisch. Die Stabilisatoren wirken bei Normaldruck aber auch 30 bei vermindertem oder erhöhtem Druck.

Weiter kann die erfindungsgemäße Mischung (B), gegebenenfalls unter Zusatz von Nitroverbindungen (C) und/oder Costabilisatoren (D), allgemein zur Stabilisierung organischer Materialien 35 gegen die schädigende Wirkung von Radikalen eingesetzt werden. Unter organischen Materialien sind dabei beispielsweise Kunststoffe wie Polyacrylate, Polyolefine, PVC usw. zu verstehen. Ferner sind dies Bindemittel, wie sie z.B. Automobilackierungen oder Außenanstrichmitteln (Holzschutzmittel, Fassadenanstrichmittel usw.) zum Einsatz kommen, oder Mineralöle und Schmierstoffe. Auch zum Schutze von biologisch-organischem Material wie z.B. der Haut in Haut- und Sonnenschutzmitteln können die erfindungsgemäßen Mischungen als Komponente in entsprechenden Rezepturen eingesetzt werden. Hier kommen selbstverständlich toxikologisch 40 bedenkliche Zusätze wie etwa Nitroverbindungen (C) nicht in Frage. Zudem muß hinsichtlich der Komponenten (i), (ii) sowie gegebenenfalls Costabilisatoren (D) eine, für kosmetische Anwendun-

gen geeignete, Kombination erstellt werden, was ein mit solchen Formulierungen vertrauter Fachmann bewerkstelligen kann.

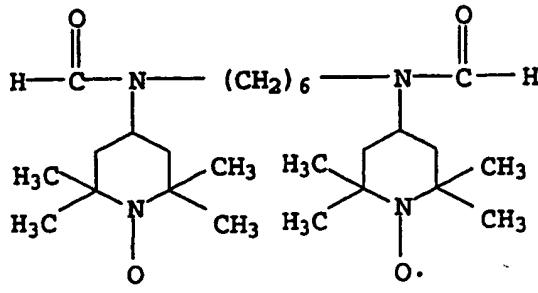
Beispiele

5

I. Eingesetzte Nitroxylverbindungen:

a) N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan

10



20 Eine Lösung von 337,5 g (0,75 mol) N,N'-Bis-[2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan und 600 ml Methanol wurde mit 0,15 g MgSO₄ versetzt. Bei 67°C wurden 600 ml einer 30 %igen H₂O₂-Lösung (5,87 mol) innerhalb von 6 h zugetropft. Anschließend erhöhte man die Temperatur auf 25 81°C und hielt den Ansatz bei dieser Temperatur für weitere 6 h, wobei der pH-Wert von 7,8 durch Zudosierung einer 50 %igen KOH-Lösung konstant gehalten wurde. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von KOH-Lösung auf 9,0 eingestellt. Nachdem der Ansatz für weitere 2 h bei diesem pH-Wert belassen worden war, destillierte man das Methanol ab, wobei 30 das Produkt ausfiel. Es wurde mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

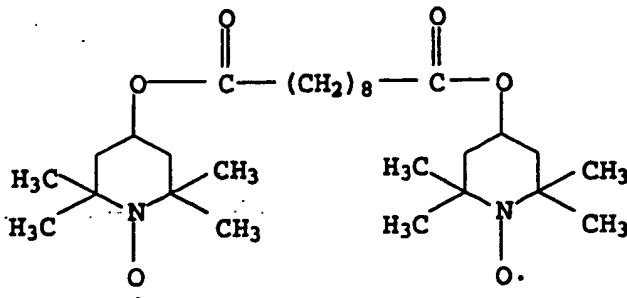
35 Charakterisierungen zeigen, daß das erhaltene Produkt (im folgenden F genannt) zu etwa 60 Mol.-% die Dinitroxylverbindung obiger Formel enthält.

40

45

b) Bis(1-oxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

5



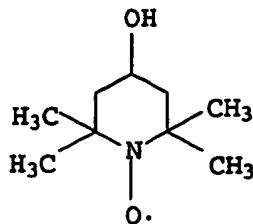
10

Die Nitroxylverbindung wurde entsprechend der Schrift US 4 665 185 ("Example 7", erster Teil der dort beschriebenen Synthese des entsprechenden Hydroxylamins) unter Einsatz der zugrundeliegenden Aminverbindung und Verwendung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Tertiärbutylhydroperoxid im Methylenchlorid als Lösungsmittel hergestellt und durch Umkristallisation aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch in etwa 90%iger Ausbeute erhalten (im folgenden wird diese Nitroxylverbindung TEMPO-S genannt).

20

c) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin

25



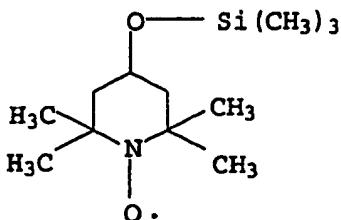
30

Bei dieser Verbindung (im folgenden H-TEMPO genannt) handelt es sich um ein kommerziell verfügbares Produkt (Fa. HÜLS).

d) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4(trimethylsilyloxy)-piperidin

35

40



45

34,2 (0,2 mol) H-TEMPO und 64,4 g (0,4 mol) Hexamethyl-disilazan wurden 4 h bei 126°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeengt. Der resultierende Rückstand wurde

im Methylenchlorid aufgenommen, im Vakuum eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 98,9 %. Im folgenden wird die Nitroxylverbindung TMS-TEMPO genannt.

5 II. Herstellung der Stabilisatoren

Herstellung von Stabilisator 1

Eine Lösung von 337,5 g (0,75 mol) N,N'-Bis-[2,2,6,6-tetramethyl-10 piperidin-4-yl]-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan und 600 ml Methanol wurde mit 0,15 g MgSO₄ versetzt. Bei 67°C wurden 600 ml einer 30 %igen H₂O₂-Lösung (5,87 mol) innerhalb von 6 h zuge-15 tropft. Anschließend erhöhte man die Temperatur auf 81°C und hielt den Ansatz bei dieser Temperatur für weitere 6 h, wobei der pH-15 Wert von 7,8 durch Zudosierung einer 50 %igen KOH-Lösung konstant gehalten wurde. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von KOH-Lösung auf 9,0 eingestellt. Nachdem der Ansatz für weitere 2 h bei diesem pH-Wert belassen worden war, gab man 0,3 g fein-20 pulverisiertes Eisen-dibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulen in 50 ml Methanol gelöst langsam zu und destillierte nach 2 h das Methanol ab, wobei das Produkt ausfiel. Es wurde mit Wasser nach-gewaschen und getrocknet (Stabilisator 1).

Da die zugegebene Eisenverbindung unter den angeführten Herstell-25 bedingungen unlöslich ist, findet sie sich quantitativ in Mischung mit der entstandenen Nitroxylverbindung wieder. Die Eisenverbindung wirkt katalytisch auf die Zersetzung von überschüs-sigem H₂O₂ und wird dabei in situ aktiviert. Unter der Annahme, daß nach der Umsetzung ca. 60 Mol-% der Dinitroxylverbindung und 30 ca. 40 % des nicht vollständig oxidierten Ausgangsmaterials vor-liegen und daß weiterhin eine nahezu quantitative Isolierung die-Verbindungen erfolgt ist, ergibt sich eine Mischung aus 99,92 Gew.-% der Oxidationsprodukte und 0,08 Gew.-% des in situ oxidierten Fe(taa).

35

Herstellung von Stabilisator 2

Es wurde eine Mischung aus 99,2 Gew.-% TEMPO-S und 0,8 Gew.-% feinpulverisiertem Fe(taa) hergestellt (Stabilisator 2).

40

Herstellung von Stabilisator 3

- a) 1 g Eisen-dibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulen (Fe(taa)) wurde in 50 ml Methanol suspendiert und unter Rück-45 fluß 10 ml 30%iges H₂O₂ langsam zugetropft. Als der Ansatz frei von Peroxid war, wurden 40 ml Wasser zugegeben. Der

7
Feststoff wurde abgesaugt und bei 80°C und einem Druck von
35 mbar getrocknet.

5
b) Es wurde eine Mischung aus 99,2 Gew.-% TEMPO-S und 0,8 Gew.-%
des gemäß a) oxidierten Fe(taa) hergestellt (Stabilisator 3).

Herstellung der Stabilisatoren 4 und 5

10 Es wurde eine Mischung aus 99,2 Gew.-% der Nitroxylverbindung und
10 0,8 Gew.-% der Eisenverbindung hergestellt.

15	Stabilisator	Nitroxylverbindung	Eisenverbindung
	4	H-TEMPO	oxidiertes Fe(taa) gemäß 3a)
	5	TMS-TEMPO	oxidiertes Fe(taa) gemäß 3a)

Herstellung der Stabilisatoren 6 und 7

20 Aus F und 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol (DNBP) wurden nachfol-
gende Mischungen hergestellt:

25	Stabilisator	F (Gew.-%)	DNBP (Gew.-%)
	6	2	98
	7	3	97

30

35

40

45

Tabelle 1

Stoff- mischung	Stabilisator	Verbindung (A)	T (°C)	Stabilisatorgehalt in Stoffmischung (Gew. -%)	Polymergehalt im stationären Zustand (Gew. -%)
A F (Vergl.)	Styrol	114	0,012	0,14	
B 1	Styrol	110	0,012	0,01	
C 1	Styrol	114	0,012	0,01	
D TEMPO-S (Vergl.)	Styrol	114	0,012	0,30	
E 2	Styrol	114	0,012	0,10	
F 3	Styrol	114	0,012	0,06	
G H-TEMPO (Vergl.)	Styrol	114	0,012	0,10	
H 4	Styrol	114	0,012	0,01	
I TMS-TEMPO (Vergl.)	Styrol	114	0,012	0,28	
J 5	Styrol	114	0,012	0,00	
K 6 (Vergl.)	Styrol	110	0,15	0,02	
L 7 (Vergl.)	Styrol	110	0,10	0,04	

III. Mischungen:

Stationäre Messungen an den Stoffmischungen

5 500 g der in Tabelle 1 aufgeführten Stoffmischungen aus Styrol (Verbindung (A)) und den verschiedenen Stabilisatoren wurden in einem Reaktionsgefäß unter Stickstoff und Normaldruck auf die in Tabelle 1 angeführte Temperatur T erhitzt. In diese temperierte Stoffmischung wurden 250 g pro Stunde 10 einer identischen Stoffmischung kontinuierlich zudosiert und die gleiche Menge kontinuierlich entnommen. Im Auslaß wurde der Gleichgewichtspolymergehalt im stationären Zustand gemessen.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Stoffmischungen enthaltend

5

(A) vinylgruppenhaltige Verbindung n,

(B) eine wirksame Menge einer, die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Verbindungen inhibierende Mischung, enthaltend

10 (i) mindestens eine N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den α -C-Atomen trägt, sowie

15 (ii) mindestens eine Eisenverbindung,

(C) gegebenenfalls Nitroverbindungen, sowie

20 (D) gegebenenfalls Costabilisatoren.

2. Stoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend 99,9999 bis 95 Gew.-% der Komponente (i) und 1 ppm bis 5 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B).

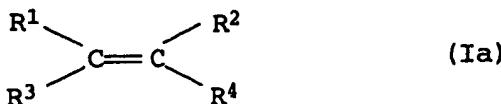
25

3. Stoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend 99,999 bis 97 Gew.-% der Komponente (i) und 10 ppm bis 3 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B).

30

4. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, welche als vinylgruppenhaltige Verbindungen (A) Verbindungen der Formel (Ia)

35



enthalten und worin bedeuten:

40

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenyl, unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste oder Halogen,

45

mit der Bedingung, daß nicht mehr als zwei dieser Reste zugleich unsubstituierte oder substituiert aromatische oder heteroaromatische Reste sind, oder R¹ und R² oder R³ und R⁴ bilden zusammen eine gesättigte oder ungesättigte C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht benachbarte C-Atome durch N, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) oder Sauerstoff ersetzt sein können.

5. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, welche als
10 vinylgruppenhaltige Verbindungen (A) Verbindungen der Formel
(Ib)



15 enthalten, wobei

Q eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff oder eine Gruppe -NZ²-,

20 Z¹ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Z}^3 \end{array}$ oder -Z³,

25 Z² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder gemeinsam mit Z³ eine gesättigte oder ungesättigte C₃-, C₄- oder C₅-Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht benachbarte C-Atome durch N, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) oder Sauerstoff ersetzt sein können,

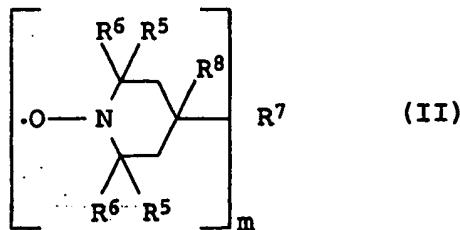
30 Z³ Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl oder einen Rest, der zusammen mit Z² eine gesättigte oder ungesättigte C₃-, C₄- oder C₅-Alkylenbrücke, oder R¹ und R² oder R³ und R⁴ bilden zusammen eine gesättigte oder ungesättigte C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Alkylenbrücke, in der bis zu zwei nicht benachbarte C-Atome durch N, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) oder Sauerstoff ersetzt sein können, und

40 Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl,

bedeuten.

6. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, welche als Komponent (i) mindestens eine Verbindung der Formel (II)

5



10

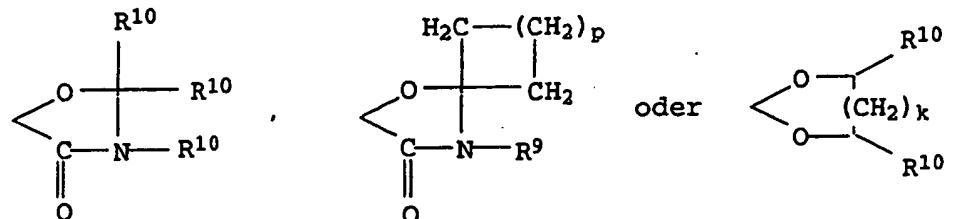
aufweisen, worin

15 R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl oder gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Kohlenwasserstoffring,

20 R^7 Wasserstoff, Hydroxy, Amino, SO_3H , SO_3M , PO_3H_2 , PO_3HM , PO_3M_2 , siliciumorganische Reste oder einen m-wertigen über Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen oder siliciumorganischen Rest, wobei M für ein Alkalimetall steht,

25 R^8 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder zusammen mit R^7 Sauerstoff oder zusammen mit R^7 und dem C-Atom, an das sie gebunden sind, folgende Ringstrukturen

30



35

wobei für die Fälle, in denen R^7 mit R^8 einen gemeinsamen Rest bildet, $m = 1$ ist,

40

R^9 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder $-(CH_2)_2-COOR^{10}$,

R^{10} gleiches oder verschiedenes C_1-C_{18} -Alkyl,

$k = 0$ oder 1,

45

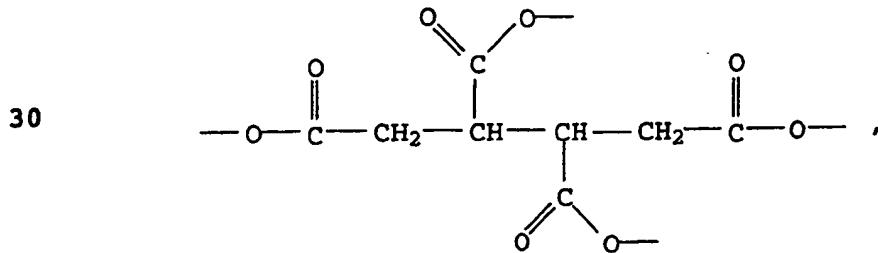
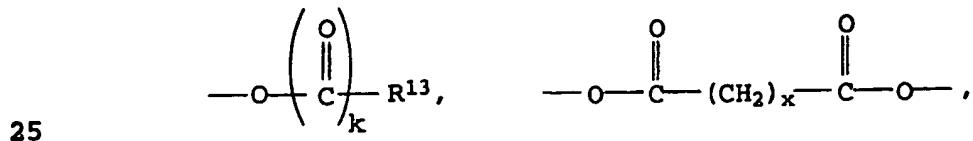
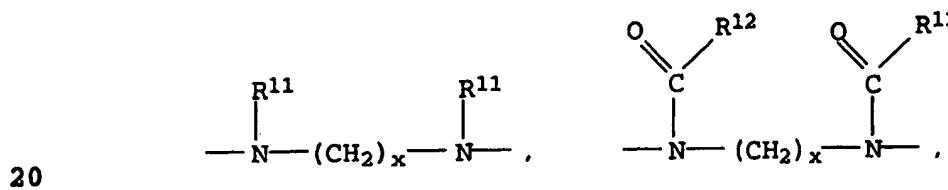
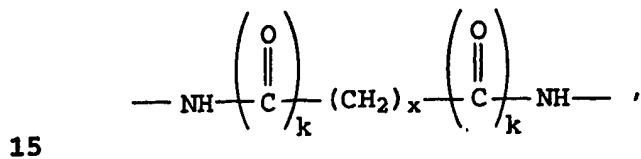
z und p unabhängig voneinander jeweils 1 bis 12 und

m 1 bis 100

5 bedeuten.

7. Stoffmischungen nach Anspruch 6, worin R⁷ in Form 1 (II) ein Rest der Formel

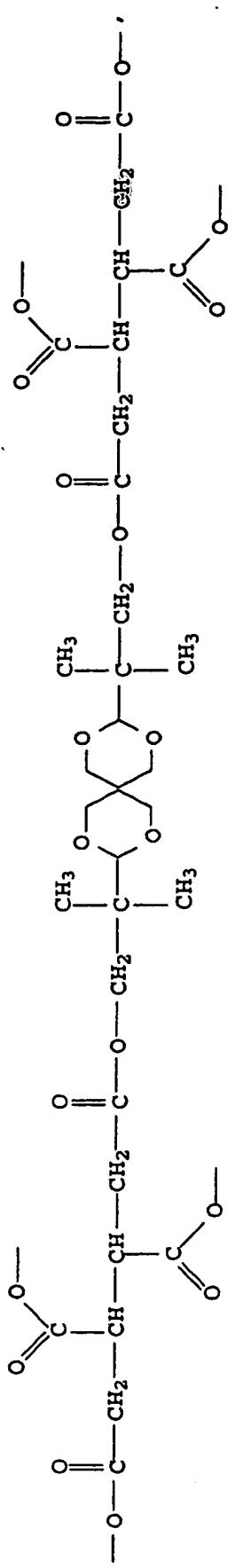
10 -O(C₁-C₄-Alkyl),

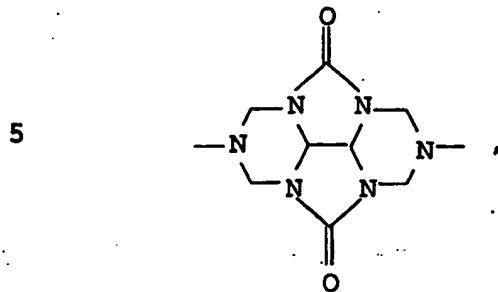


35

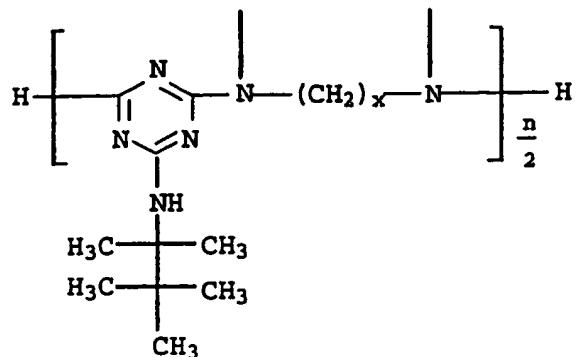
40

45

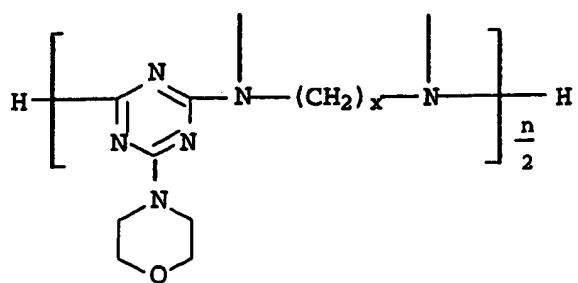




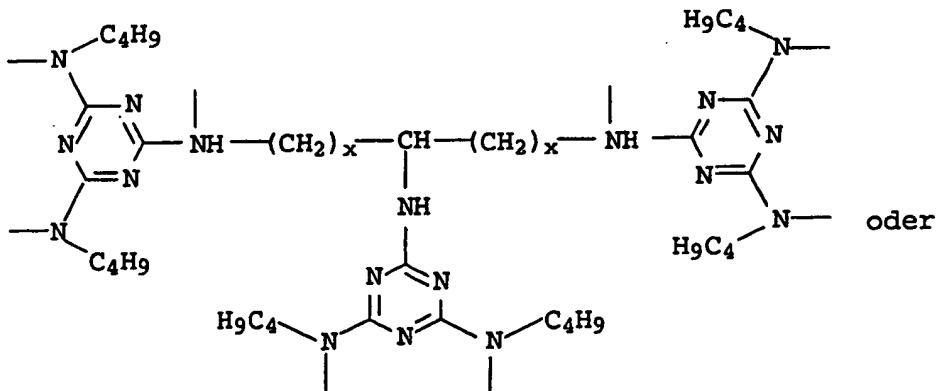
10



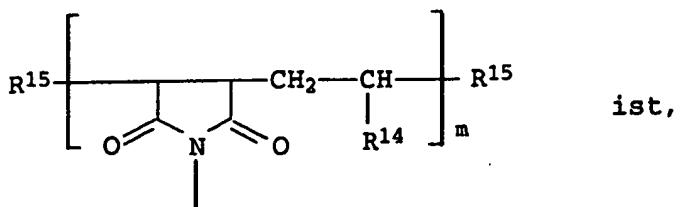
20



30



40



wobei

R¹¹ C₁-C₁₂-Alkyl oder -(CH₂)_z-COOR¹⁰

5 R¹² Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl,

R¹³ C₁-C₁₈-Alkyl, Vinyl oder Isopropenyl,

R¹⁴ C₈-C₂₂-Alkyl,

10 R¹⁵ Wasserstoff oder einen organischen Rest, wie er bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsmonomeren (A) üblicherweise entsteht,

15 k 0 oder 1,

x 1 bis 12 und

n eine gerade Zahl m

20 bedeuten.

8. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, welche als Komponente (ii) mindestens eine Eisenverbindung enthalten aus

25 der Gruppe der

a) Eisencarbonyle und Carbonylferrate,

b) metallorganischen Eisencarbonylverbindungen,

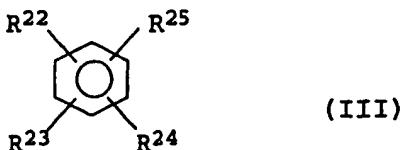
c) unsubstituierten und substituierten Ferrocen-Verbindungen

30 d) Eisenverbindungen mit Liganden, welche als Donoratome alleine oder in Mischung Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten,

e) Eisenhalogenid- und Eisenpseudohalogenid-Verbindungen.

35 9. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, welche als zusätzliche Komponente (C) mindestens eine aromatische Nitroverbindung der Formel (III)

40



enthalten, worin

45

R²², R²³, R²⁴ und R²⁵ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder einen Rest der Formel CN, SCN, NCO, OH, NO₂, COOH, CHO, SO₂H oder SO₃H bedeuten,

5

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R²², R²³, R²⁴ und R²⁵ eine Nitrogruppe ist, und der aromatische Ring zusätzlich noch benzoanelliert sein kann.

10 10. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 9, welche als zusätzliche Komponente (D) einen oder mehrere Costabilisatoren aus der Gruppe der aromatischen Nitrooverbindungen, Phenothiazine, Chinone, Hydrochinone und deren Ether, Phenole und deren Ether, Hydroxylamine und Phenylendiamine enthalten.

15

11. Verfahren zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) gemäß den Ansprüchen 1, 4 oder 5 während deren Reinigung oder Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man den vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) vor oder während der Reinigung oder Destillation eine Mischung (B), gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D), gemäß den Ansprüchen 1, 2, 3, 6 bis 10 in einer wirksamen Mengen zusetzt.

25

12. Verfahren zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) gemäß den Ansprüchen 1, 4 oder 5 während deren Reinigung oder Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man den vinylgruppenhaltigen Verbindungen (A) vor der Reinigung oder Destillation die Komponenten der Mischung (B) sowie gegebenenfalls Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D) gemäß den Ansprüchen 1, 2, 3, 6 bis 10 einzeln in jeweils wirksamer Menge zusetzt.

35

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten der Mischung (B) sowie gegebenenfalls Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D) an räumlich unterschiedlichen Stellen zusetzt.

40

14. Verwendung von Mischung (B), gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D), nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 6 bis 10 zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen.

45

15. Verwendung von Mischung (B) gegebenenfalls in Mischung mit Nitroverbindungen (C) und/oder gegebenenfalls Costabilisatoren (D) nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 6 bis 10 zur Stabilisierung organischer Materialien gegen die schädigende Wirkung von Radikalen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No
PCT/EP 97/06651A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C7/20 C07B63/04 C07C15/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 581 737 A (CIBA GEIGY AG) 2 February 1994 ---	1-15
A	DE 18 05 301 A (PENNSALT CHEMICALS CORP.) 26 June 1969 ---	1-15
A	DE 30 43 164 A (TECHNICON INSTR) 6 August 1981 -----	1-15

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 March 1998	Data of mailing of the international search report 17.04.98
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Janus, S
--	------------------------------------

Information on patent family members

Intern. Application No.
PCT/EP 97/06651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0581737 A	02-02-94	US 5254760 A AU 4425093 A BR 9303023 A CA 2101359 A CN 1084155 A DE 69310044 D DE 69310044 T ES 2101995 T JP 6166636 A MX 9304506 A	19-10-93 03-02-94 15-03-94 30-01-94 23-03-94 28-05-97 20-11-97 16-07-97 14-06-94 31-01-94
DE 1805301 A	26-06-69	BE 723181 A FR 1591288 A GB 1236452 A NL 6815823 A US 3875234 A US 3576877 A	30-04-69 27-04-70 23-06-71 09-05-69 01-04-75 27-04-71
DE 3043164 A	06-08-81	US 4376839 A CA 1198539 A FR 2474047 A GB 2067577 A,B JP 1582541 C JP 2008632 B JP 56104956 A US 4463117 A	15-03-83 24-12-85 24-07-81 30-07-81 11-10-90 26-02-90 21-08-81 31-07-84

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 C07C7/20 C07B63/04 C07C15/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 581 737 A (CIBA GEIGY AG) 2. Februar 1994	1-15
A	DE 18 05 301 A (PENNSALT CHEMICALS CORP.) 26. Juni 1969	1-15
A	DE 30 43 164 A (TECHNICON INSTR) 6. August 1981	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld O zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Alters Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

30. März 1998

17. 04. 98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0581737 A	02-02-94	US	5254760 A	19-10-93
		AU	4425093 A	03-02-94
		BR	9303023 A	15-03-94
		CA	2101359 A	30-01-94
		CN	1084155 A	23-03-94
		DE	69310044 D	28-05-97
		DE	69310044 T	20-11-97
		ES	2101995 T	16-07-97
		JP	6166636 A	14-06-94
		MX	9304506 A	31-01-94
DE 1805301 A	26-06-69	BE	723181 A	30-04-69
		FR	1591288 A	27-04-70
		GB	1236452 A	23-06-71
		NL	6815823 A	09-05-69
		US	3875234 A	01-04-75
		US	3576877 A	27-04-71
DE 3043164 A	06-08-81	US	4376839 A	15-03-83
		CA	1198539 A	24-12-85
		FR	2474047 A	24-07-81
		GB	2067577 A,B	30-07-81
		JP	1582541 C	11-10-90
		JP	2008632 B	26-02-90
		JP	56104956 A	21-08-81
		US	4463117 A	31-07-84